

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean-Louis BAUDOUR

Contribution à l'étude des librations de grande amplitude par diffraction des rayons X et des neutrons. Application au paraterphényle et au durène.

Soutenue le 21 Novembre 1975 devant la Commission d'Examen

M. MEINNEL

Professeur à l'Université de Rennes - Directeur de l'U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière

Président

M. GRANDJEAN

Professeur à l'Université de Rennes

M. BERTAUT

Directeur de recherches au C.N.R.S. Grenoble

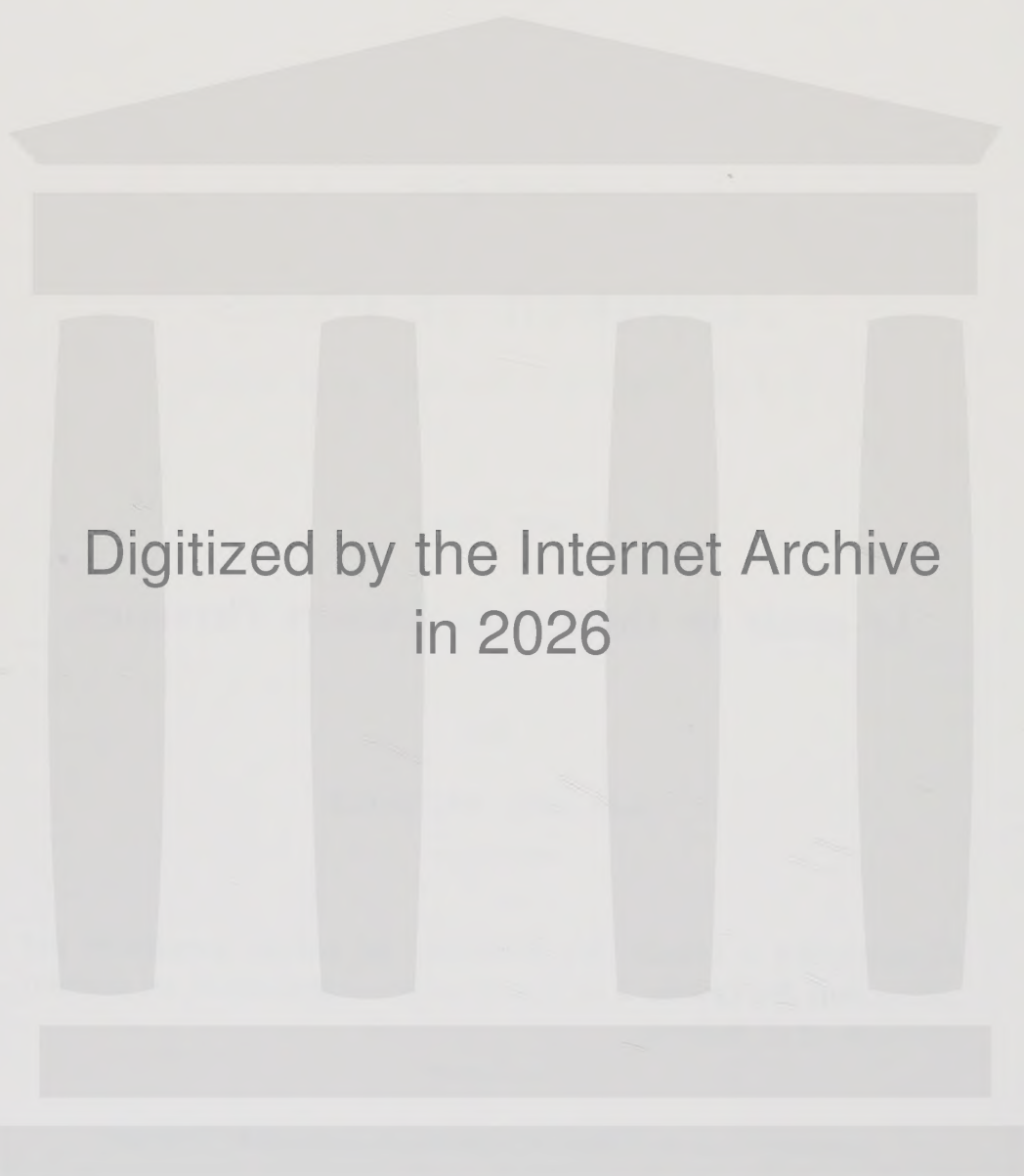
M. CRUICKSHANK

Professeur à l'Université de Manchester

M^{me} LAMBERT

Professeur à l'Université de Paris XI

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0008

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOT Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie



La plus grande partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Physique Cristalline dirigé par Monsieur le Professeur MEINNEL. Je le remercie de m'avoir accueilli dans une équipe véritable et de m'avoir ainsi permis de travailler dans de bonnes conditions matérielles et morales.

Je remercie Monsieur le Professeur CRUICKSHANK de bien vouloir juger un travail dont l'origine se trouve en partie dans la lecture de ses articles.

Je remercie Madame LAMBERT, Professeur et Messieurs les Professeurs BERTAUT et GRANDJEAN d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Enfin, à tous mes amis de ce Laboratoire j'exprime ma vive reconnaissance, ce travail n'a pu être mené à bien que grâce à leur aide. Avec certains dont les noms se retrouvent au fil des pages, ma collaboration a été plus directe : je remercie en particulier Messieurs DELUGEARD, SANQUER et CAILLEAU mais aussi Messieurs MESSAGEUR, CHARBONNEAU et GIRARD pour les discussions nombreuses et fructueuses que j'ai eues avec eux. J'ai pu apprécier la compétence de Madame RIVET, Messieurs BALCOU, TONNARD, GALLIER et VAULTIER pour répondre à des questions lorsque je me suis aventuré en dehors de ma spécialité.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à l'ensemble du Personnel Technique du Laboratoire pour son dévouement et sa compétence en particulier à Madame TCHEN et à Monsieur LEFEUVRE pour la réalisation pratique de cet ouvrage.

Je remercie Monsieur YELON pour sa collaboration dans les expériences de diffraction neutronique, Messieurs FAYAT et GORGUES pour la synthèse de produits chimiques.

INTRODUCTION

L'essentiel de notre travail se rapporte au paraterphényle dont la structure a été déterminée autrefois par Pickett (1933) et plus récemment par Dejace (1969) et Rietveld, Maslen et Clews (1970).

Pourquoi avoir repris l'examen d'une structure apparemment bien connue puisque les deux études citées en dernier donnaient des résultats tout à fait concordants ? La première raison est que la molécule de paraterphényle, avec ses grandes amplitudes de libration autour de son grand axe, nous a semblé être un test idéal pour éprouver les méthodes de traitement de l'agitation thermique utilisées dans l'analyse des structures cristallines. Ces méthodes, dont l'initiateur est Cruickshank, sont résumées dans le premier chapitre. Elles ont connu un très grand développement depuis 1968, caractérisé par deux conceptions opposées dans l'approche du problème.

La première, que l'on peut qualifier de statistique et développée principalement par Johnson, n'impose aucune contrainte sur le mouvement des atomes. Elle ne préjuge en rien des couplages entre atomes et nécessite donc un grand nombre de paramètres variables. La seconde approche, dite mécaniste, et dont le principal promoteur est Pawley, utilise dans l'expression du facteur de température des modèles couplant les atomes d'une molécule entre eux. Le modèle le plus simple est celui dit du corps rigide. Le nombre de paramètres variables diminue ici fortement, mais se pose la question de la validité du modèle.

Dans les systèmes moléculaires animés de mouvements de libration de faible amplitude (moyenne quadratique inférieure à 4 degrés) les deux méthodes conduisent en fin d'affinement à des résultats très voisins, à condition bien sur que la division de la molécule en blocs rigides soit une approximation physiquement valable. Dans ce cas le fac-

teur de température d'un atome est réel et inférieur à l'unité. Il affaiblit simplement le terme dû à cet atome dans le facteur de structure. Il a la même valeur qu'il soit calculé à partir du tenseur (ellipsoïde) d'agitation individuel ou à partir des tenseurs (translation, libration, translation-libration) du bloc auquel l'atome appartient. Il est d'ailleurs possible dans ce cas de retrouver les tenseurs d'agitation thermique moléculaire à partir des tenseurs atomiques individuels. Le chapitre 2 développe la façon dont on calcule les tenseurs des molécules formées de deux blocs rigides simplement liés à partir des tenseurs individuels.

Lorsqu'une molécule, ou un groupement d'atomes, effectue des librations de forte amplitude (dont la moyenne quadratique peut atteindre 16° pour le paraterphényle, 20° pour un groupe méthyle dans le durène) les trajectoires atomiques deviennent curvilignes. Les surfaces d'égale densité de probabilité qui, dans l'analyse précédente, étaient des ellipsoïdes, s'incurvent en tournant leur concavité vers l'axe de libration. Ces surfaces ne sont plus centrosymétriques. Ceci entraîne que le facteur de température devient un nombre complexe avec un module inférieur à l'unité (terme d'affaiblissement) et une phase qui, si l'on n'en tient pas compte correctement, est compensée en partie, dans un affinement par moindres carrés, par un glissement de l'atome vers l'axe de libration (raccourcissement des liaisons). Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour rendre compte de ces effets dans l'expression du facteur de température. Nous passons en revue, dans le chapitre 3, celles qui nous semblent les plus intéressantes. La formule qui d'un point de vue théorique nous est apparue la plus valable, en particulier pour les réflexions d'indices de Miller élevés, a été introduite dans un programme d'affinement par moindres carrés et testée, pratiquement cette fois, sur le paraterphényle avec les données de Dejace. Les résultats sont comparés à ceux d'un affinement classique.

Tout ce que nous avons dit jusqu'ici concerne le traitement de l'agitation thermique, c'est-à-dire le choix d'une expression correcte du facteur de température, avec comme corollaire l'obtention en fin d'affinement, de paramètres corrects : longueurs de liaison, angles de valence, tenseurs d'agitation thermique. Mais il ne suffit pas de calculer des tenseurs de translation et de libration, il faut aussi essayer de les interpréter.

Dans le cas du paraterphényle on est alors amené à se poser plusieurs questions. Pourquoi le cycle benzénique central a-t-il une telle amplitude de libration (moyenne quadratique 16°) autour de l'axe long de la molécule, exceptionnelle pour un bloc de cette masse ? Elle est du même ordre de grandeur que celle d'un groupement méthyle du durène autour de la liaison C-CH₃, lequel a un moment d'inertie 100 fois plus faible. Pourquoi le tenseur de libration du cycle central (environ $280(^\circ)^2$) est-il quatre fois plus élevé que celui des cycles extérieurs ? Rietveld et al. avaient déjà cherché une explication de nature statique, en calculant l'énergie potentielle d'une molécule de référence se déformant par torsion au milieu de ses voisines figées et planes, telles qu'elles sont vues par diffraction X. Leur conclusion est que l'énergie minimum est obtenue pour une configuration non plane de la molécule de référence. Les choses en étaient restées là, sur cette contradiction que toutes les molécules étant équivalentes par symétrie, si la molécule de référence est non plane, les autres, par symétrie, doivent l'être aussi et par conséquent le calcul d'énergie potentielle fait avec un entourage de molécules planes n'a pas une grande signification physique. Cette contradiction était cependant en soi très intéressante.

L'interprétation des paramètres d'agitation thermique obtenus par diffraction des rayons X ou des neutrons est assujettie à un paradoxe apparent. On sait bien depuis Born Von Karman (1913) que les atomes d'un cristal sont couplés et que ce qui a une signification physique ce sont les ondes, les phonons qui se propagent à travers le cristal. Cependant, pour les réflexions de Bragg, l'expression du facteur de température établie en 1913 par Debye, dans le cas d'atomes indépendants avant les travaux de Born Von Karman et celle formulée en 1914 en tenant compte des forces interatomiques, ont la même forme (ce qui n'est pas le cas pour la diffusion thermique). Ainsi le même formalisme rend compte de deux situations physiques différentes. Les modèles dont nous parlions précédemment, le statistique qui calcule le facteur de température d'atomes indépendants et le mécaniste qui calcule le facteur de température de molécules (ou de parties de molécules) n'expriment pas explicitement un couplage intermoléculaire. Finalement, dans les deux cas, on considère des oscillateurs (atomes ou molécules) indépendants vibrant dans le champ de force moyen des voisins. Nous pensons pour notre part, bien

que cela soit contesté, que ce champ de force est un concept utile, dans la mesure où il permet de retrouver les fréquences spectroscopiques à partir des tenseurs d'agitation thermique (dans le cas où la dispersion est faible) et où il permet de prévoir certaines modifications de la structure cristalline à basse température. Il n'exclue pas des calculs complets de dynamique de réseau qui n'existent pas actuellement pour le paraterphényle.

Le chapitre 4 est une interprétation basée sur le concept de champ moléculaire défini précédemment, des tenseurs de libration du paraterphényle. Les modes externes et internes de basse fréquence donnés par la spectroscopie sont introduits dans le calcul. Cette analyse est complétée par une comparaison des tenseurs de libration du paraterphényle et du phényl isocyanate dimère qui, bien qu'étant isomorphes, ont une agitation très différente. On est ainsi amené à conclure que les cycles benzéniques du paraterphényle s'agitent dans un puits double de potentiel.

Le chapitre 5 est une étude à 110°K par diffraction des rayons X de la structure cristalline du paraterphényle, effectuée dans le but de vérifier expérimentalement les calculs du chapitre 4. En plus de l'apparition d'une surstructure, un phénomène nouveau se manifeste à basse température : l'existence de deux sortes de domaines dans le cristal.

Le chapitre 6 est une tentative pour préciser la forme du puits double de potentiel, à partir des seules données de la diffraction et non plus comme dans le chapitre 4, en utilisant un modèle dynamique simple et les fréquences spectroscopiques : la molécule animée de mouvements de grande amplitude explore sur une vaste zone le champ créé par les voisines. Les données de la diffraction permettent-elles à elles seules de connaître la forme de ce potentiel ? On utilise pour cela des données de diffraction neutronique à 200°K, soit 20° au-dessus de la température de transition du changement de phase mis en évidence dans le chapitre 5. Le paraterphényl est deutérié et on peut espérer que l'anharmonicité du mouvement sera plus facilement détectée grâce à l'éloignement des atomes de deutérium de l'axe de libration.

La diffraction neutronique est confrontée au problème des libérations de grande amplitude chaque fois qu'une molécule présente des groupements méthyles. Le problème est moins crucial avec les rayons X, car ceux-ci localisent assez mal les atomes d'hydrogène. Un groupe méthyle effectue à température ordinaire des oscillations dont l'amplitude quadratique moyenne est d'environ 20° . Ne pas traiter correctement cette agitation, en utilisant par exemple le modèle classique d'ellipsoïdes atomiques individuels, peut conduire à des résultats physiquement inacceptables. On peut trouver par exemple que la direction de vibration maximum d'un atome d'hydrogène est celle de la liaison C-H. Ces résultats sont d'autant plus fallacieux qu'ils s'accompagnent d'un facteur de fiabilité correct. C'est précisément à ce problème que se sont trouvés confrontés récemment Prince, Finger et Rush (1973) dans un affinement du durène. Pour obtenir des paramètres d'agitation thermique ayant un sens physique, ils ont repris l'affinement en utilisant une méthode de traitement de l'agitation thermique proposée par Prince et Finger (1973). Cette méthode, qui constitue une amélioration certaine par rapport au traitement classique (bien que le R soit plus élevé) ne nous avait pas paru dans le chapitre 3, être la meilleure. Dans le chapitre 7, nous reprenons les données de Prince et al. en utilisant le traitement préconisé dans le chapitre 3 et déjà appliqué au paraterphényle. Il s'agit en somme d'une confrontation entre deux méthodes, avec au départ les mêmes données, le même nombre de paramètres variables (coordonnées atomiques, tenseurs de translation et de libration), le même schéma de pondération et pour départager à l'arrivée : le facteur de fiabilité (utilisable ici puisque les paramètres affinés sont les mêmes) et la signification physique des résultats jugée sur la dispersion des paramètres physiquement équivalents (longueurs de liaison, tenseurs de libration des méthyles).

Par la suite, nous avons cherché à introduire dans les calculs les vibrations de wagging du durène, lesquelles correspondent à une sorte d'ondulation de la molécule. Il apparaît alors que le déplacement des centres de wagging sur les liaisons C-CH₃ affecte très peu le facteur de fiabilité R. Par contre les tenseurs d'agitation thermique sont très sensibles à ce déplacement. L'emplacement des centres de wagging doit donc se faire en fonction d'arguments physiques (accord des fré-

quences calculées à partir des tenseurs et des fréquences spectroscopiques) et échappe pratiquement à toute détermination automatique basée sur l'abaissement du R par moindres carrés. Que certains problèmes de cristallographie échappent à l'automatisation complète est une constatation plutôt agréable.

1 | Introduction à l'analyse du mouvement thermique des atomes dans les cristaux

— INTRODUCTION A L'ANALYSE DU MOUVEMENT THERMIQUE DES ATOMES DANS LES CRISTAUX.

Le traitement des données expérimentales de la diffraction des rayons X nécessite l'utilisation d'un facteur de structure $F(\vec{H})$ qui est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, $\vec{H}$ étant un vecteur du réseau réciproque.

$$\underline{1} \quad F(\vec{H}) = \int \rho(\vec{r}) \exp (2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

Il est important de noter que pour la diffraction de Bragg, la seule qui nous intéresse ici (nous ne considérons pas la diffusion thermique) $\rho(\vec{r})$ est une densité électronique moyenne, la moyenne étant prise dans le temps et dans l'espace, c'est-à-dire sur tous les points $\vec{r} + \vec{T}$ où $\vec{T}$ est une translation du réseau direct.

Il est pratique de répartir $\rho(\vec{r})$ dans la maille en une série de distributions atomiques $\rho_j(\vec{r})$ centrées sur les noyaux dont la position d'équilibre est $\vec{r}_{e,j}$. Par suite de l'agitation thermique, chacune de ces distributions est le produit de convolution d'une distribution stationnaire $\rho_{o,j}(\vec{r})$ par la fonction de densité de probabilité $P_j(\vec{r})$ de l'atome

$$\underline{2} \quad \rho_j(\vec{r}) = \rho_{o,j}(\vec{r}) * P_j(\vec{r})$$

La transformée de Fourier d'un produit de convolution est égale au produit des transformées de Fourier. La transformée de Fourier de $\rho_{o,j}(\vec{r})$ est le facteur de diffusion atomique :

3

$$f_j(\vec{H}) = \int \rho_{o,j}(\vec{r}) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$$

La transformée de Fourier de $P_j(\vec{r})$ s'écrit en posant $\vec{r}_j = \vec{r}_{e,j} + \vec{u}_j$, $\vec{u}_j$ étant le déplacement de l'atome à partir de sa position d'équilibre :

$$\int P_j(\vec{r}) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j) d\vec{r}_j = \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{e,j}) \int P(\vec{u}_j) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_j) d\vec{u}_j$$

Le facteur de température de l'atome est $T_j(H)$ avec :

4

$$T_j(\vec{H}) = \int \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{u}_j) P(\vec{u}_j) d\vec{u}_j$$

Le facteur de structure apparaît donc sous la forme :

5

$$F(\vec{H}) = \sum_j f_j(\vec{H}) T_j(\vec{H}) \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_{e,j})$$

Le facteur de diffusion $f_j(\vec{H})$ est réel, car dans la formule 3, la densité électronique $\rho_{o,j}(\vec{r})$ est supposée centrosymétrique. Nous admettons que cette condition est toujours réalisée, bien qu'en réalité la déformation du nuage électronique soit parfois non négligeable [Coppens, 1970]. Un moyen d'éviter ces complications supplémentaires est d'utiliser la diffraction des neutrons dans laquelle les centres diffuseurs sont ponctuels (par rapport à la longueur d'onde), puisqu'il s'agit des noyaux atomiques.

Nous nous intéresserons donc exclusivement au problème de l'évaluation du facteur de température.

1.1 ——— LE FACTEUR DE TEMPERATURE DANS L'APPROXIMATION QUADRATIQUE

Cette formulation a été établie par Cruickshank [1956]. L'approximation quadratique suppose que les deux conditions suivantes soient réalisées :

- tout d'abord le mouvement des atomes est régi par l'approximation harmonique, c'est-à-dire que la force de rappel est proportionnelle au déplacement de l'atome ;

- d'autre part, ces déplacements sont rectilignes.

Dans ces conditions, la densité de probabilité $P(\vec{u})$ est gaussienne [Bloch, 1932].

Pour condenser l'écriture, nous utiliserons la notation matricielle. Les composantes d'un vecteur $\vec{u}$ s'écrivent sous la forme d'une matrice colonne (3×1), appelée encore vecteur colonne et désignée par u . La transposée de u s'écrit $\tilde{u}$ (vecteur ligne). Un produit scalaire $\sum_1 x_1 y_1$ s'écrit donc $\tilde{x}y$, une forme quadratique $\sum_{ij} M_{ij} x_i x_j$ s'écrit $\tilde{x}Mx$.

Nous définissons tout d'abord les principaux symboles utilisés par la suite :

- Matrice colonne dans un système cartésien (unité Å)

u : déplacement atomique

X : position atomique

H : vecteur du réseau réciproque.

- Matrice colonne dans le système cristallographique (coordonnées en fraction de paramètre)

x : position atomique

h : vecteur du réseau réciproque.

σ matrice 3×3 de variance covariance

$\sigma = \langle \tilde{u}u \rangle$ (les parenthèses angulaires désignent une moyenne).

$$\sigma = \begin{vmatrix} \langle u_1^2 \rangle & \langle u_1 u_2 \rangle & \langle u_1 u_3 \rangle \\ \langle u_2 u_1 \rangle & \langle u_2^2 \rangle & \langle u_2 u_3 \rangle \\ \langle u_3 u_1 \rangle & \langle u_3 u_2 \rangle & \langle u_3^2 \rangle \end{vmatrix}$$

7 $M = \sigma^{-1}$ $|M|$ = déterminant de M

8 $B = 2\pi^2 \sigma$ (B est la matrice des coefficients B_{ij} du facteur de température anisotrope dans un système cartésien)

β est la matrice des coefficients β_{ij} du facteur de température dans le système cristallographique.

9 P matrice de passage $X = Px$ et $H = P^{-1} h$

Il y a conservation du produit scalaire : $\tilde{H}X = \tilde{h}P^{-1}Px = \tilde{h}x$

On a, par définition d'une gaussienne tridimensionnelle, en se plaçant dans un système cartésien orthonormé [Hamilton, 1964]

10 $P(u) = \frac{|M|^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left(-\frac{1}{2} \tilde{u}Mu \right)$

En statistique mathématique, la fonction caractéristique de u, $\phi(t)$ est l'espérance mathématique de $\exp(i\tilde{t}u)$, avec $i = \sqrt{-1}$. Elle vaut :

11 $\phi(t) = E(\exp i\tilde{t}u) = \exp -\frac{1}{2} \tilde{t}ot$

mais par définition :

12 $E(\exp i\tilde{t}u) = \int \exp(i\tilde{t}u) P(u) du$

12 est précisément l'expression du facteur de température 4 si nous faisons le changement de variable $t = 2\pi H$.

On peut donc écrire, d'après 11 :

13 $T(H) = \exp -\frac{1}{2} 2\pi \tilde{H} \sigma 2\pi H = \exp -\tilde{H}BH$

14 avec $B = 2\pi^2 \sigma$

En développant 13 on obtient l'expression classique du facteur de température anisotrope

$$\underline{15} \quad T(H_1, H_2, H_3) = \exp -(B_{11}H_1^2 + B_{22}H_2^2 + B_{33}H_3^2 + 2B_{12}H_1H_2 + 2B_{13}H_1H_3 + 2B_{23}H_2H_3)$$

ceci, dans un système cartésien. Pour passer dans le système cristallographique on reporte les relations 9 dans 13

$$\underline{16} \quad T(h) = \exp - \tilde{h}(P^{-1}BP)^{-1} h = \exp - \tilde{h}\beta h$$

$$\underline{17} \quad \text{avec} \quad \beta = P^{-1}BP^{-1}$$

1.2 ——— INTERPRETATION DU FACTEUR DE TEMPERATURE QUADRATIQUE DANS LE CAS DE MOLECULES RIGIDES

Cruickshank [1956] avait immédiatement donné une interprétation des coefficients β_{ij} du facteur de température atomique en terme de mouvements moléculaires de translation et de libration. Ce n'est qu'en 1968 que *Schomaker et Trueblood* ont complété cette interprétation en tenant compte des corrélations entre translations et librations qui interviennent dans l'expression du facteur de température lorsque la molécule n'est pas située sur un site de symétrie $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{6}$ ou $\bar{432}$. Nous suivons à peu près ici la présentation de *Johnson* [1970] et *Pawley* [1968].

1.2.1 ——— Tenseurs de translation, de libration, de libration-translation

Définition des principaux symboles :

T : tenseur de translation,

L : de libration,

S : de libration-translation,

$T(\vec{h})$: facteur de température d'un atome.

Dans un système cartésien, le déplacement instantané d'une molécule rigide résulte d'une translation $\vec{t}$ et d'une rotation $\vec{\lambda}$ qui, si l'amplitude de $|\vec{\lambda}|$ est faible, se traduit par un déplacement $\vec{\lambda} \wedge \vec{r}$. (L'origine de $\vec{r}$ étant prise sur l'axe de rotation).

$$\vec{u} = \vec{t} + \vec{\lambda} \wedge \vec{r}$$

soit

$$\begin{vmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \end{vmatrix}$$

ou, en notation matricielle $u = t + A\lambda$, A étant la matrice 3x3 de 18.

La matrice de variance-covariance (formule 6) s'écrit alors :

$$\langle \tilde{u} \tilde{u} \rangle = \langle (t + A\lambda) (t + A\lambda) \rangle = \langle (t + A\lambda) (\tilde{t} + \tilde{\lambda} \tilde{A}) \rangle$$

$$\langle \tilde{u} \tilde{u} \rangle = t \tilde{t} + A \tilde{\lambda} \tilde{A} + A \tilde{t} + t \tilde{\lambda} \tilde{A}$$

$$\langle u \tilde{u} \rangle = T + A \tilde{L} + A S + \tilde{S} \tilde{A}$$

20

T est le tenseur de translation $T_{ij} = \langle t_i t_j \rangle$ en $\text{\AA}^2$, symétrique

L est le tenseur de libration $L_{ij} = \langle \lambda_i \lambda_j \rangle$ en rad^2 , symétrique

S est le tenseur de libration-translation $S_{ij} = \langle \lambda_i t_j \rangle$ en $\text{\AA rad}$ (non symétrique)

Ce tenseur S s'annule lorsque la molécule est située sur un des sites de symétrie $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{6}$, $\bar{4}3$ m. D'autre part, la trace de $S = S_{11} + S_{22} + S_{33}$ étant indéterminée, S ne possède que 8 termes indépendants.

1.2.2 ——— Conception statistique $T(h) = \exp(-\tilde{h}gh)$.

Conception mécaniste $T(h) = f(T, L, S)$

A ce stade, on peut faire la distinction entre les deux conceptions possibles d'analyse du facteur de température dans le cas des cristaux moléculaires :

Dans la *méthode statistique*, on ne fait aucune hypothèse a priori sur les corrélations qui peuvent exister entre les mouvements des différents atomes d'une molécule.

Le facteur de température d'un atome est donné par l'expression 16 et on affine par moindres carrés les β_{ij} de chaque atome. On en tire grâce à 17 et 14 les $u_{ij} = \langle u_i u_j \rangle$. A partir de ces u_{ij} on peut éventuellement, en utilisant la relation 19, évaluer par moindres carrés les différents tenseurs moléculaires T, L, S.

Dans la *conception mécaniste* [Pawley], pour une molécule supposée rigide, on rentre immédiatement les tenseurs moléculaires dans l'expression du facteur de température. L'expression 16 devient, en utilisant 17 et 14 :

$$T(h) = \exp \left(-2\pi^2 \frac{\tilde{h}}{h} P^{-1} \sigma P^{-1} h \right)$$

En remplaçant σ par sa valeur tirée de 19

21

$$T(h) = \exp \left| -2\pi^2 \frac{\tilde{h}}{h} P^{-1} (T + AL\tilde{A} + AS + \tilde{S}\tilde{A}) \tilde{P}^{-1} h \right|$$

Les tenseurs T, L, S sont déterminés directement dans un affinement par moindres carrés, sans passer par l'intermédiaire des β_{ij} atomiques.

En fait, les deux méthodes doivent conduire à des résultats très voisins si deux conditions sont réalisées : la première, évidente, est que le

modèle mécaniste rende bien compte des principaux mouvements moléculaires (nous n'avons envisagé ici que le cas d'une molécule complètement rigide, on peut concevoir des modèles plus compliqués, cf chapitre 2) ; la seconde condition est que les mouvements de libration soient de faible amplitude. Nous allons voir en effet que pour des librations de grande amplitude, même si elles sont harmoniques, l'approximation quadratique ne s'applique plus.

1.3 ——— LIBRATIONS DE GRANDE AMPLITUDE

L'expression 4 du facteur de température d'un atome peut s'écrire :

22

$$T(\vec{H}) = \int \cos(2\pi \vec{H}\vec{u}) P(\vec{u}) d\vec{u} + i \int \sin(2\pi \vec{H}\vec{u}) P(\vec{u}) d\vec{u}$$

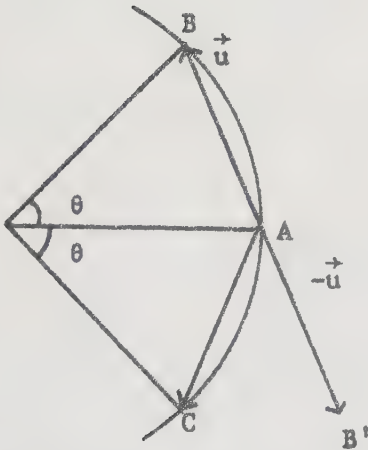


Figure 1.

Lorsqu'une molécule ou un groupe d'atomes effectue des librations de grande amplitude ($\theta > 10^\circ$), la figure 1 montre que l'on a, pour $P(\theta)$ fonction gaussienne, $P(\vec{AB}) = P(\vec{AC}) \neq P(\vec{AB}')$, c'est-à-dire que $P(\vec{u}) \neq P(-\vec{u})$. Il en résulte que le terme imaginaire de 22 ne s'annule plus et que le facteur de température devient complexe de la forme $A \exp(i\phi)$, A terme d'affaiblissement étant inférieur à l'unité et $\exp(i\phi)$ terme de phase.

Nous allons résumer les principales méthodes qui ont été proposées pour évaluer le facteur de température dans le cas des librations de grande amplitude.

1.3.1 ——— Tentative d'établissement d'une formule générale. Addition de cumulants d'ordre supérieur à deux [Johnson, 1969].

La fonction caractéristique $\phi(\vec{t})$ d'une variable aléatoire tridimensionnelle $\vec{x}$ quelconque (qui peut donc être non gaussienne) peut s'écrire sous la forme d'un développement :

23

$$\phi(t_1, t_2, t_3) = \exp(i^1 K_j t_j + \frac{i^2}{2!} {}^2 K_{jk} t_j t_k + \frac{i^3}{3!} {}^3 K_{jkl} t_j t_k t_l + \dots)$$

où $i = \sqrt{-1}$ et avec la convention habituelle de sommation sur les indices répétés dans un terme monome.

Les ${}^1 K_j$, ${}^2 K_{jk}$, ${}^3 K_{jkl}$... sont par définition les premier, deuxième, troisième... cumulants. Ce sont des tenseurs de rang 1, 2, 3... respectivement.

On établit en statistique des relations entre ces cumulants K et les

moments μ de la variable aléatoire, entre autres :

24

$${}^1\mu_j = {}^1K_j \quad (\text{par définition } {}^1\mu_j = \langle x_j \rangle)$$

$${}^2\mu_{jk} = {}^2K_{jk} + {}^1K_j {}^1K_k \quad ({}^2\mu_{jk} = \langle x_j x_k \rangle)$$

Si nous nous intéressons à la variable $\vec{u}$, déplacement d'un atome à partir de sa position d'équilibre, $\langle \vec{u} \rangle = 0$; d'après 24 le premier cumulant s'annule.

Mais, comme nous l'avons déjà vu dans le paragraphe 1.1, la fonction caractéristique

$$\phi(t) = E \left| \exp(i\vec{t}\vec{u}) \right| = \int \exp(i\vec{t}\vec{u}) P(u) du$$

n'est autre que l'expression du facteur de température si on fait le changement de variable $t = 2\pi H$.

L'expression 23 permet donc d'écrire le facteur de température sous la forme :

25

$$T(h) = \exp(-b_{jk} h_j h_k - ic_{jkl} h_j h_k h_l + d_{jklm} h_j h_k h_l h_m + \dots)$$

Discussion de la formule de Johnson

Johnson arrête son développement au quatrième cumulant. Nous montrons par ailleurs (chapitre 3) que cette formule ne convient pas dans le cas de librations de grande amplitude. Un autre inconvénient est le nombre de cumulants qui se met à croître de façon énorme : dans le cas général 6 b_{jk} , 10 c_{jkl} , 15 d_{jklm} soit au total 31 paramètres d'agitation thermique par atome. Certains auteurs, en établissant des relations entre les cumulants dans le cas de molécules ou de groupes rigides, diminuent fortement le nombre de paramètres variables. C'est le cas de *Willie et Pawley* [1970] dont l'analyse est exposée succinctement dans un paragraphe suivant et discutée dans le chapitre 3 ; c'est aussi le cas de *Prince et Finger* [1973] dont le traitement est discuté dans le chapitre 7.

La formulation de Johnson permet toutefois de rendre compte correctement des vibrations anharmoniques de faible amplitude.

1.3.2 ——— Formules établies pour les librations harmoniques de grande amplitude d'un corps rigide, autour d'un point fixé par symétrie

Dans l'expression du facteur de température

26

$$T(\vec{H}) = \int \exp(2i\pi \vec{H}\vec{u}) P(\vec{u}) d\vec{u}$$

$\vec{u}$ est une fonction $\vec{u}(\theta)$ de l'angle de libration θ et $P(\theta)$ est une gaussienne (libration harmonique). Le calcul de $T(\vec{H})$ comporte deux étapes qui, selon la façon dont elles sont traitées, différencient les méthodes exposées ci-dessous :

1°) - évaluation approchée de $u(\theta)$ dans un système cartésien,

2°) - évaluation de l'intégrale 26, soit directement si l'intégration est possible, soit après avoir fait un développement limité de $\exp(2i\pi \vec{H}\vec{u})$.

L'axe de rotation étant spécifié par un vecteur unitaire $\vec{\ell}$, l'amplitude de rotation étant θ , la position de l'atome étant respectivement $\vec{r}$ et $\vec{r}'$ avant et après la rotation, on a, en notation matricielle :

$$\vec{r}' = R\vec{r} \quad \text{et} \quad \vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$$

avec

$$R = \cos \theta \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} + \sin \theta \begin{vmatrix} 0 & -\ell_3 & \ell_2 \\ \ell_3 & 0 & -\ell_1 \\ -\ell_2 & \ell_1 & 0 \end{vmatrix}$$

$$+ (1 - \cos \theta) \begin{vmatrix} \ell_1^2 & \ell_1 \ell_2 & \ell_1 \ell_3 \\ \ell_2 \ell_1 & \ell_2^2 & \ell_2 \ell_3 \\ \ell_3 \ell_1 & \ell_3 \ell_2 & \ell_3^2 \end{vmatrix}$$

1.3.2.1 ——— Formule de Kay et Behrendt [1963]

Ce traitement est équivalent à celui formulé par Maslen [1968]. Il est discuté dans le chapitre 3. On peut le résumer ainsi :

Dans l'expression $\vec{u}(\theta)$, on fait l'approximation $\sin \theta = \theta$ et $\cos \theta = 1 - \theta^2/2!$ Avec cette approximation on sait calculer exactement l'intégrale 26

1.3.2.2 — Formule de Willis et Pawley [1970]

Elle est discutée dans le chapitre 3. $\vec{u}(\theta)$ est calculé plus exactement que dans 1.3.2.1 grâce à l'approximation $\sin \theta = \theta - \theta^3/3!$ et $\cos \theta = 1 - \theta^2/2! + \theta^4/4!$. Par contre l'intégrale 26 est obtenue par un développement limité incluant les termes en $\langle \theta^2 \rangle^2$.

1.3.2.3 — Formule de Chidambaram et Brown [1973]

Cette analyse discutée dans le chapitre 7 se rapproche beaucoup de celle de Atoji, Watanabe et Lipscomb [1953] qui eux utilisaient une fonction de potentiel V en cosinus θ avec $P(\theta)$ proportionnel à $\exp(-V/kT)$ et non une gaussienne. Elle a été spécialement établie pour un groupe d'atomes à symétrie axiale (un groupement méthyle par exemple) effectuant des oscillations de torsion autour de l'axe de symétrie.

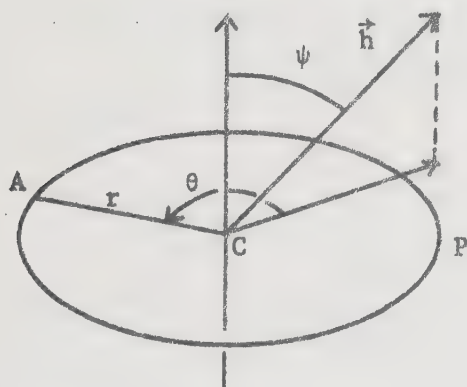


Figure 2.

θ définit la position instantanée de l'atome A, l'origine des θ étant prise sur la projection de $\vec{h}$ sur le plan P d'oscillation de l'atome (figure 2). L'angle γ définit la position d'équilibre de l'atome.

$$\text{On a } \vec{x}_A = \vec{x}_C + \vec{r}$$

La contribution de l'atome au facteur de structure s'écrit donc :

$$F(\vec{h}) = f(\vec{h}) \exp 2i\pi \vec{h} \cdot \vec{x}_C \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(\theta-\gamma)^2}{2\sigma^2} \exp (2i\pi \vec{h} \cdot \vec{r}) d\theta$$

$$\text{mais } 2i\pi \vec{h} \cdot \vec{r} = 2i\pi hr \sin(\psi) \cos \theta = i\alpha \cos \theta \text{ (avec } \alpha = 2\pi hr \sin(\psi))$$

d'autre part, on peut écrire :

$$\exp(i\alpha \cos \theta) = \sum_{m=0}^{\infty} i^m \epsilon_m J_m(\alpha) \cos m\theta$$

série uniformément convergente, où $i = \sqrt{-1}$, $\epsilon_0 = 1$, $\epsilon_m = 2$ (si $m \neq 0$), et $J_m(\alpha)$ est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m .

En reportant 28 dans 27 et en intégrant sur θ de $-\pi$ à $+\pi$ on obtient finalement :

$$\underline{29} \quad F(\vec{h}) = f(\vec{h}) \exp 2i\pi \vec{h} \vec{x}_C \sum_{m=1}^{\infty} i^m \epsilon_m J_m(\alpha) \cos(mY) \exp \left(-\frac{m^2 \sigma^2}{2} \right)$$

Il reste, dans un programme d'affinement par moindres carrés, à dériver cette expression par rapport à r , Y , σ^2 en limitant le nombre de termes m dans la somme 29. Pour rendre compte des oscillations d'un groupe méthyle à température ordinaire, *Chidambaram et Brown* indiquent qu'il faut introduire une quinzaine de termes dans la somme.

1.3.3 ——— Remarques générales sur ces différentes méthodes

Pour les problèmes que nous aurons à traiter, une méthode mécaniste, impliquant le choix d'un modèle, s'impose. Ce modèle doit pouvoir être modifié en cours d'affinement, en fonction des résultats obtenus, c'est-à-dire surtout en fonction de critères physiques. Par exemple, dans le chapitre 6, les tenseurs de libration interne des atomes d'hydrogène (diffraction neutronique) du paraterphényle, doivent, en moyenne avoir à peu près la même valeur pour le cycle central et le cycle externe. L'observation d'une grosse différence n'est-elle pas à relier à l'anharmonicité de l'énorme agitation du cycle central ? Dans le chapitre 7, on essaie d'introduire, en plus des oscillations de torsion, les vibrations de wagging de la molécule de durène : mais où faut-il placer le centre de wagging sur la liaison C-CH₃, car le facteur d'accord R est presque insensible à un déplacement important de ce centre ? L'examen de l'ensemble des tenseurs obtenus reliés aux données spectroscopiques, permet de faire ce choix.

Comme il apparaîtra dans le chapitre 3 et les suivants, le programme que nous avons écrit est basé sur la formule de *Kay et Behrendt* qui, comme nous le montrons par la suite (chapitre 3), s'avère une meilleure approximation que celles de *Johnson et de Willis et Pawley*, dans le cas des grandes librations. La formule de *Chidambaram et Brown* nécessite de très gros moyens de calculs et ne semble pas très facile à manier dans un cas complexe de molécule où les substituants s'agitent fortement sur un corps lui-même très agité.

Toutes ces considérations de technique mathématique peuvent apparaître assez rébarbatives. Elles sont cependant nécessaires si l'on veut aborder dans de bonnes conditions la deuxième phase, la plus importante du problème : l'interprétation physique des paramètres d'agitation thermique obtenus. Cette interprétation fait appel à quelques notions de dynamique de réseau dont nous allons parler maintenant.

1.4 ——— LIEN ENTRE LES TENSEURS DE VIBRATION MOLECULAIRES ET LES FREQUENCES SPECTROSCOPIQUES

La diffraction des rayons X ou des neutrons nous renseigne sur la moyenne quadratique des déplacements atomiques ou moléculaires, résultant d'une intégration sur tous les modes de vibration. Le plus souvent on distingue les vibrations externes de basse fréquence et grande amplitude, des vibrations internes de fréquence élevée et faible amplitude. Cette distinction n'est pas toujours possible.

Au Laboratoire de Physique Cristalline, plusieurs chercheurs [Sanquer, Messenger, Girard] se sont attachés par des calculs de dynamique de réseau, à déterminer les fréquences de vibration externe de plusieurs molécules considérées comme rigides (durène, dichlorodurène...), en particulier au centre de la zone de Brillouin, ce qui permet de comparer les fréquences calculées aux fréquences expérimentales Raman et infra-rouge. Ce type de calcul permet de retrouver les tenseurs d'agitation thermique atomiques ou moléculaires. Par exemple, le tenseur σ (formule 6) de l'atome k :

$$\sigma_k = \langle u_k \tilde{u}_k \rangle$$

peut s'écrire [Willis et Pryor, 1973]

30

$$\sigma_k = \frac{1}{Nm_k} \sum_{\vec{q}} \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})} e_k(j\vec{q}) \widetilde{e_k^*(j\vec{q})}$$

N est le nombre de mailles du cristal, m_k la masse de l'atome, $\omega_j(\vec{q})$ la fréquence multipliée par 2π , du mode $(j\vec{q})$; j varie de 1 à $3n$ (n nombre d'atomes dans la maille) et définit une branche de dispersion, $\vec{q}$ vecteur d'onde varie de 1 à N (il y a donc en tout $3nN$ modes de vibration) $e_k(j\vec{q})$ est le vecteur colonne, généralement complexe, de polarisation de l'atome k dans le mode $(j\vec{q})$.

L'énergie du mode est :

31

$$E_j(\vec{q}) = \hbar \omega_j(\vec{q}) \left| \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \frac{\hbar \omega_j(\vec{q})}{kT} - 1} \right|$$

Ce type de calcul connaît actuellement un grand développement car il permet de contrôler la signification physique des tenseurs obtenus à partir des données de la diffraction. Il risque cependant dans certains cas de libration de grande amplitude de conduire à des résultats décevants. En effet, des librations externes peuvent apparaître, par diffraction, très fortes, à cause d'un arrangement désordonné des molécules dans le cristal. Ce désordre crée des éléments de symétrie moyenne, mis en évidence par diffraction, mais qui n'existent pas localement au niveau d'un groupe de quelques molécules. Autrement dit, on ne connaît pas au départ la vraie symétrie microscopique qui régit non seulement la dynamique mais même l'équilibre statique des molécules dans le cristal. C'est cette situation qui existe dans le paraterphényle. Dans ces conditions, il est très utile d'utiliser la notion de champ moléculaire qui ne nécessite pas la connaissance des constantes de force interatomiques (ou intermoléculaires) : une molécule donnée s'agite dans un champ de potentiel moyen supposé harmonique, créé par ses voisines. Ce champ résulte implicitement d'une intégration sur toutes les configurations possibles des molécules voisines, que l'on n'a heureusement pas à considérer. Il suffit de connaître expérimentalement la fréquence des différents modes. Pour un mouvement de libration θ par exemple, *Cruickshank* [1956] a établi la formule :

$$\omega^2 = E/I\langle\theta^2\rangle \quad (E \text{ énergie du mode, } I \text{ moment d'inertie})$$

qui, dans l'approximation des hautes températures devient d'après 31

$$\omega^2 = kT/I\langle\theta^2\rangle$$

Nous avons appliqué cette méthode dans le chapitre 4, en tenant compte des différents modes de torsion de la molécule de paraterphényle. Cette méthode a l'inconvénient de ne pas tenir compte de la dispersion $\omega = f(\vec{q})$. Elle permet toutefois de rendre compte des anomalies de libration du cycle central du paraterphényle. La notion de puits de potentiel permet d'autre part de visualiser simplement la variation de l'amplitude en fonction de la température.

2 | Vibrations des molécules formées de deux blocs rigides simplement liés

Reprinted from *Acta Crystallographica*, Vol. A 27, Part 3, May 1971

PRINTED IN DENMARK

Acta Cryst. (1971). A27, 222

Vibrations des Molécules Formées de Deux Blocs Rigides Simplyment Liés

PAR J. BAUDOUR ET Y. DELUGEARD

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, Equipe Associée au CNRS n°. 15, Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, 35, Rennes-Beaulieu, France

(Reçu le 21 juillet 1970)

Schomaker & Trueblood's analysis of the rigid body motion of molecules in terms of three tensors is applicable to some molecules formed by two single bounded parts. If the librations of the two parts round the bond are considered as independent, it is shown that four additional parameters are needed. Then the total number of independent components is twenty-four. This analysis has been applied to eight molecules and a comparison of the two models has been made. For some molecules, the results of the two methods are noticeably different, the analysis permitting independent librations of the two cycles being more satisfactory.

Introduction

Cruikshank (1956) a montré le premier que les vibrations d'ensemble d'une molécule rigide peuvent être déterminées à partir des paramètres d'agitation thermique anisotrope et exprimées au moyen de deux

tenseurs symétriques de rang deux: T (translation) et ω (libration). Schomaker & Trueblood (1968) ont précisé que dans le cas de molécules non centrosymétriques, un tenseur supplémentaire S , à huit coefficients indépendants, devait être introduit pour tenir compte des corrélations entre translations et librations. Pour

tester la validité de ces analyses, Burns, Ferrier & McMullan (1967, 1968) ont proposé une comparaison des ellipsoïdes d'agitation thermique observés et calculés de chaque atome, tenant compte de leurs dimensions, formes et orientations relatives. Dans une molécule présentant une simple liaison, il y a possibilité d'un mouvement de rotation autour de celle-ci. Lorsque la molécule est formée de deux blocs rigides simplement liés (deux cycles par exemple), les deux blocs peuvent ainsi osciller autour de la simple liaison avec des amplitudes différentes pour ce mode particulier de libration. Dejacé (1969) a introduit avec succès cette possibilité d'oscillation indépendante des cycles dans l'étude du paraterphényle. La molécule étant centrosymétrique, il a ainsi été amené à résoudre un système de 13 équations normales au lieu de 12. Une généralisation de la méthode aux molécules non centrosymétriques a été entreprise.

Oscillation indépendante des cycles

Les deux cycles sont liés suivant N_1-N_2 (Fig. 1). Les trois atomes N_1, N_2, N_3 définissent un système d'axes métriques et orthogonaux tels que: Ox soit perpendiculaire au plan (N_1, N_2, N_3) , Oy parallèle à la liaison N_1-N_2 , Oz perpendiculaire à Ox et Oy . L'origine est prise arbitrairement entre N_1 et N_2 (à 0,7 Å de N_2). Schomaker & Trueblood (1968) ont en effet montré que la reliabilité globale de leur modèle ne dépend pas du choix du système d'axes et que ω est un invariant dans un déplacement de l'origine.

Les tenseurs $T_{ij}^1, \omega_{ij}^1, S_{ij}^1$ caractérisent le mouvement du cycle 1. $T_{ij}^2, \omega_{ij}^2, S_{ij}^2$ s'appliquent au cycle 2. Lorsque les termes homologues sont égaux pour les deux cycles, l'indice supérieur est supprimé. Un seul tenseur suffit à décrire la translation d'ensemble de la molécule.

$$T_{ij}^1 = T_{ij}^2 = T_{ij}$$

D'une façon générale, pour un corps rigide

$$\omega_{ij} = \sum_{\text{modes}} \theta_i \theta_j$$

$$S_{ij} = \sum_{\text{modes}} \theta_i u_j$$

(θ libration, u translation; Pawley 1968).

En supposant que les modes de vibration soient les mêmes pour les deux cycles, sauf le mode de libration autour de Oy ($\theta_1^1 \neq \theta_1^2$ pour ce mode)

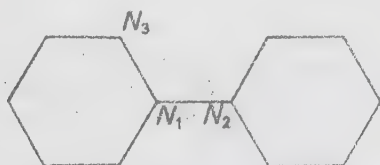


Fig. 1. Les trois atomes N_1, N_2, N_3 définissent un système d'axes métriques et orthogonaux: $Ox \perp \text{plan}(N_1, N_2, N_3)$, $Oy \parallel N_1-N_2$, $Oz \perp Ox$ et Oy .

$$\omega_{12}^1 \neq \omega_{12}^2$$

$$\omega_{21}^1 = \sum_{\text{modes}} \theta_1^1 \theta_1^1$$

Dans cette somme, le terme $\theta_1^1 \theta_1^1$ correspondant à la rotation autour de la liaison Oy s'annule ($\theta_1^1 = 0$ pour cette rotation). D'où:

$$\omega_{21}^1 = \omega_{21}^2 = \omega_{21}$$

de même:

$$\omega_{23}^1 = \omega_{23}^2 = \omega_{23}$$

Les autres termes ω_{ij} sont communs aux deux cycles (i et $j \neq 2$)

$$S_{21}^1 = \sum_{\text{modes}} \theta_1^1 u_1 \neq S_{21}^2 = \sum_{\text{modes}} \theta_1^2 u_1$$

($\theta_1^1 \neq \theta_1^2$ pour la rotation des cycles autour de Oy), de même:

$$S_{12}^1 \neq S_{12}^2 \text{ et } S_{13}^1 \neq S_{13}^2$$

Les autres termes S_{ij} sont communs aux deux cycles ($i \neq 2$).

Le nombre de paramètres à déterminer passe ainsi de 20 dans le cas du modèle complètement rigide ($6T_{ij}, 6\omega_{ij}, 8S_{ij}$) à 24 dans l'hypothèse de l'oscillation indépendante des cycles ($6T_{ij}, 7\omega_{ij}, 11S_{ij}$). Dans le cas d'une molécule centrosymétrique, les S_{ij} s'annulent (Schomaker & Trueblood, 1968). Le nombre de coefficients passe alors de 12 à 13 (Dejacé, 1969).

Les tenseurs U_{ij} donnant la moyenne quadratique du déplacement des atomes s'écrivent en dédoublant les formules de Schomaker & Trueblood (1968) pour distinguer les atomes des deux cycles.

$$U_{11}^1 = T_{11} + z^2 \omega_{22}^1 + y^2 \omega_{33}^1 - 2yz \omega_{23}^1 + 2z S_{21}^1 - 2y S_{31}^1$$

$$U_{11}^2 = T_{11} + z^2 \omega_{22}^2 + y^2 \omega_{33}^2 - 2yz \omega_{23}^2 + 2z S_{21}^2 - 2y S_{31}^2$$

$$U_{23}^1 = T_{23} - yz \omega_{11}^1 - x^2 \omega_{23}^1 + xy \omega_{31}^1 + xz \omega_{12}^1$$

$$+ x(S_{33}^1 - S_{22}^1) + y S_{12}^1 - z S_{13}^1$$

$$U_{23}^2 = T_{23} - yz \omega_{11}^2 - x^2 \omega_{23}^2 + xy \omega_{31}^2 + xz \omega_{12}^2$$

$$+ x(S_{33}^2 - S_{22}^2) + y S_{12}^2 - z S_{13}^2 \text{ etc.}$$

Les 24 coefficients à déterminer dans le cas général, se calculent par une méthode de moindres carrés (Cruickshank, 1956).

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/75. Un programme original de Burns, Ferrier & McMullan effectuant l'analyse de Schomaker & Trueblood a été modifié pour introduire les paramètres supplémentaires.

Présentation des résultats

L'analyse permettant l'oscillation indépendante des cycles autour de la simple liaison (Oy), notée OI , a été appliquée à 8 molécules traitées également par la mé-

thode de Schomaker & Trueblood, notée ST. A chaque fois, les tests de Burns, Ferrier & McMullan (1967, 1968) ont été appliqués sur les ellipsoïdes observés et calculés. Un premier critère concerne la dimension des ellipsoïdes; on compare U^o et U^c respectivement somme des valeurs propres observées et calculées. L'accord est considéré comme bon si $U^o - U^c < 2\sigma(U^o)$, douteux si $2\sigma(U^o) \leq U^o - U^c \leq 3\sigma(U^o)$ mauvais si $U^o - U^c > 3\sigma(U^o)$. Un second test fait intervenir un facteur S d'accord de forme des ellipsoïdes ainsi défini: on considère deux vecteurs dont les composantes sont les valeurs propres des tenseurs d'agitation thermique observés et calculés. Ces vecteurs rendus unitaires, notés s_o et s_c , le facteur d'accord de forme est alors donné par la formule $S = 2(1 - s_o \cdot s_c) \cdot 10^4$. L'accord est bon si $S < 150$, douteux si $150 \leq S \leq 200$, mauvais si $S > 200$. Un troisième test porte sur l'orientation relative des ellipsoïdes observés et calculés caractérisée par un angle θ , acceptable si $\theta < 30^\circ$. Burns *et al.* (1967, 1968) soulignent que ce dernier critère n'est pas déterminant. Certaines valeurs élevées de θ s'expliquent en effet par la forme des ellipsoïdes et ne sont donc pas incompatibles avec le modèle proposé. Elles sont indiquées par un astérisque dans le Tableau 1. Il faut remarquer qu'avec le modèle de vibration proposé les molécules étudiées ne peuvent plus être considérées comme rigides. Cependant, par analogie avec la notation habituelle, les atomes satisfaisant aux tests d'accord sont notés R , ceux n'y satisfaisant pas, NR , ceux pour lesquels il y a doute, D .

Les atomes entrant dans les équations normales du calcul des tenseurs sont indiqués pour chaque molécule et répartis en deux groupes: cycle 1 et cycle 2 (pour l'analyse OI). Il s'agit uniquement, en général, des atomes constituant les cycles, les substituants révélant le plus souvent, à l'analyse, une agitation propre distincte de celle des cycles. Les trois atomes N_1 , N_2 , N_3 définissent, comme il a été vu, un système d'axes orthogonaux. La déviation standard

$\sigma(U) = \sqrt{\sum_n (U_n^o - U_n^c)^2 / (n - v)}$ où n est le nombre de U_{ij}^o et v le nombre de paramètres à déterminer, est indiquée pour les deux analyses ST et OI. Pour alléger la présentation des résultats, seules sont fournies les amplitudes de translation et de libration, racines carrées des valeurs propres des tenseurs correspondants.

Résultats et discussion

Les molécules seront désignées par leur numéro du Tableau 1. Les deux blocs supposés rigides de la molécule 1 présentent une légère variation d'amplitude d'oscillation autour de la simple liaison, suffisante pour améliorer $\sigma(U)$ (0,0019 Å² au lieu de 0,0024 Å²). En outre, l'atome d'azote N, considéré comme douteux dans l'analyse ST se trouve en accord avec le modèle proposé dans l'analyse OI. Pour rendre compte du mouvement d'ensemble de la molécule, il ne semble donc pas nécessaire de recourir ici à l'analyse suggérée par Long, Maddox & Trueblood (1969) qui nécessite

34 paramètres indépendants (un tenseur T global et des tenseurs ω et S indépendants pour chaque bloc).

Pour les molécules 2, 3, 4, 5, 6 les deux cycles ont des moments d'inertie par rapport à l'axe d'oscillation Oy, égaux ou voisins. Ceci explique dans une certaine mesure que les amplitudes de libration autour de la simple liaison soient voisines. Le degré de liberté supplémentaire introduit dans OI n'améliore donc que très peu l'accord déjà bon dans ST. $\sigma(U)$ ne varie pratiquement pas dans les deux analyses.

On peut toutefois signaler les deux résultats différents suivants: l'atome C(19) de la molécule 2 est en accord avec l'analyse OI alors qu'il était douteux dans l'analyse ST. De même, l'atome N(2') de la molécule 5 est douteux alors qu'il était précédemment non rigide.

Il faut remarquer que l'égalité des amplitudes d'oscillation des deux cycles autour de la simple liaison n'implique pas que leurs mouvements soient en phase. La diffraction des rayons X ne fournit en effet que la moyenne quadratique du déplacement des atomes. On n'a donc aucun renseignement sur les mouvements relatifs des deux cycles. Ce n'est que lorsque les amplitudes deviennent nettement différentes que l'on pourra conclure à une torsion de la simple liaison et à une déformation de la molécule.

Les $\sigma(U)$ de la molécule 7 sont voisins (0,0051 Å² dans ST, 0,0047 Å² dans OI). Les déviations standards sur les β_{ij} n'étant pas fournies, le calcul des $\sigma(U^o)$ a été effectué en prenant une valeur moyenne arbitraire $\sigma(\beta_{ij}) = 0,0004$ Å². L'analyse ST donne, les substituants mis à part, deux atomes non rigides; l'analyse OI donne un atome non conforme au modèle et deux atomes douteux pouvant d'ailleurs être à la limite considérés en accord avec l'analyse (facteurs de forme 150). Les résultats des deux méthodes diffèrent nettement: ST donne une amplitude maximale d'oscillation de 6,04°, OI une amplitude de 7,42° pour le cycle 1 et 3,41° pour le cycle 2. La variation d'amplitude mise en évidence dans l'analyse OI peut s'expliquer par la différence des moments d'inertie des deux cycles par rapport à l'axe de la liaison, le cycle 2 étant substitué par un atome de fluor.

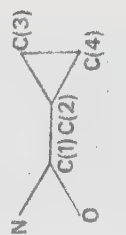
L'analyse OI améliore nettement le $\sigma(U)$ de la molécule 8 (0,0041 Å² au lieu de 0,0067 Å²). Dans ST on compte 3 atomes non rigides et 5 atomes douteux; dans OI, 1 atome non conforme à l'analyse (facteur de forme 270) et deux atomes douteux. L'hypothèse de l'oscillation indépendante des cycles (3,96° pour le cycle 1 et 8,70° pour le cycle 2) semble donc ici très justifiée, le cycle de plus grand moment d'inertie ayant comme dans la molécule 7, la libration la plus faible.

Conclusion

Une étude des vibrations des molécules formées de deux blocs rigides simplement liés a été entreprise et appliquée à quelques exemples. Elle a permis de montrer que l'analyse de Schomaker & Trueblood qui tend à être systématiquement effectuée à la fin de la détermina-

Tableau 1. Une comparaison des résultats de Schomaker & Trueblood (1968) et de ceux de l'analyse présente

(1) Cyclopropanecarboxamide (Long, Maddox & Trueblood, 1969)

ST: $\sigma(U) = 0,0024$ OI: $\sigma(U) = 0,0019$ 

	U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		Forme		θ (°)		Conclusion
	ST	OI	ST	OI	ST	OI	ST	OI	
C(1)	1175	0	14	0	5	2	20	23	R
C(2)	1670	-7	7	-7	20	10	30	16	*R
C(3)	2081	13	19	13	6	0	18	3	R
C(4)	2081	-4	-4	15	0	1	5	5	R
O	1386	10	20	10	2	0	28	8	*R
N	1646	-30	-56	-30	6	5	8	6	D

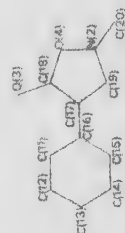
 $N_1 = C(1); N_2 = C(2); N_3 = C(3)$

Cycle 1 Atomes C(1) O N

Cycle 2 Atomes C(2) C(3) C(4)

Amplitudes de translation (Å)	ST		OI		Amplitudes de libration (°)		ST		OI	
	0,19	0,21	0,20	0,24	0,20	0,20	cycle 1	cycle 2	3,65	9,70
							9,66	9,18	4,33	4,32

(2) N-Méthyl-4-phénylisoxazolin-5-one (Molécule B) (Sabelli & Zanazzi, 1969)

ST: $\sigma(U) = 0,0056$ OI: $\sigma(U) = 0,0056$ 

	U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		Forme		θ (°)		Conclusion
	ST	OI	ST	OI	ST	OI	ST	OI	
O(3)	2707	-383	-383	-384	103	124	9	9	NR
O(4)	2435	33	33	34	12	6	4	7	R
N(2)	2476	66	66	66	80	87	34	25	R
C(11)	2436	-37	-37	-35	7	15	19	25	*R
C(12)	2808	32	32	31	134	109	34	33	*R
C(13)	2605	-91	-91	-92	34	38	27	22	*R
C(14)	2752	67	67	68	68	55	5	7	R
C(15)	2421	5	5	4	46	35	13	3	R
C(16)	2149	38	38	38	16	8	7	4	R
C(17)	2094	26	26	26	32	29	16	14	R
C(18)	2296	-63	-63	-64	43	36	9	8	R
C(19)	2239	-77	-77	-76	159	109	20	12	D
C(20)	2532	-473	-473	-469	164	198	32	36	NR

 $N_1 = C(16); N_2 = C(17); N_3 = C(14)$

Cycle 1 Atomes O(4) N(2) C(17) C(18) C(19)

Cycle 2 Atomes C(11) C(12) C(13) C(14) C(15) C(16)

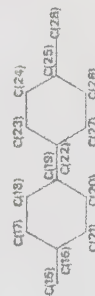
Amplitude de translation (Å)	ST		OI		Amplitude de libration (°)		ST		OI	
	0,21	0,30	0,27	0,30	0,27	0,27	cycle 1	cycle 2	1,95	7,22
							2,08	7,24	3,00	3,00

(3) *p, p'*-Bitolyl (Molécule A) (Casalone, Mariani, Mugnoli & Simonetta, 1969)ST: $\sigma(U) = 0,0039$
OI: $\sigma(U) = 0,0040$

	U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		σ	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion	
	ST	OI	ST	OI		ST	OI	ST	OI	ST	OI
C(1)	2713	291	280	291	83	51	62	12	10	NR	NR
C(2)	1883	4	4	13	56	3	2	9	11	R	R
C(3)	1770	-27	-27	-33	56	5	4	30	32	*R	*R
C(4)	1552	-31	-31	-33	53	78	85	11	5	R	R
C(5)	1467	123	123	124	46	190	189	43	44	*D	*D
C(6)	1757	-21	-21	-32	59	0	1	17	17	R	R
C(7)	2094	16	16	17	66	12	9	7	7	R	R
C(8)	1311	-7	-7	-10	43	96	86	18	20	R	R
C(9)	1636	44	44	35	56	77	76	16	16	R	R
C(10)	1780	-50	-50	-39	53	24	22	19	18	R	R
C(11)	1761	12	12	0	53	44	46	8	10	R	R
C(12)	1864	11	11	9	61	54	50	13	15	R	R
C(13)	1592	-75	-75	-50	53	13	9	17	18	R	R
C(14)	2737	494	494	478	74	161	162	29	34	NR	NR

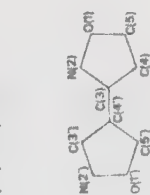
 $N_1 = C(5); N_2 = C(8); N_3 = C(6)$ Cycle 1 Atomes C(2) C(3) C(4) C(5) C(6) C(7)
Cycle 2 Atomes C(8) C(9) C(10) C(11) C(12) C(13)Amplitudes de translation ($\text{\AA}$) ST 0,18 0,23 0,21
OI 0,18 0,23 0,21Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 1,82 7,24 3,09
OI cycle 1 1,88 7,42 3,03
cycle 2 1,88 7,03 3,02(4) *p, p'*-Bitolyl (Molécule B) (Casalone, Mariani, Mugnoli & Simonetta, 1969)ST: $\sigma(U) = 0,0037$
OI: $\sigma(U) = 0,0038$

	U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)		σ	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion	
	ST	OI	ST	OI		ST	OI	ST	OI	ST	OI
C(15)	2523	511	511	528	77	323	278	47	46	NR	NR
C(16)	1661	-45	-45	-33	55	70	65	15	13	R	R
C(17)	1912	87	87	82	59	13	7	34	36	*R	*R
C(18)	1741	67	67	63	52	27	46	15	14	R	R
C(19)	1422	-38	-38	-36	43	126	127	16	15	R	R
C(20)	1646	-33	-33	-46	52	3	4	13	14	R	R
C(21)	1793	27	27	25	53	7	3	13	13	R	R
C(22)	1460	-41	-41	-45	43	77	82	20	20	R	R
C(23)	1723	-55	-55	-48	53	56	53	5	4	R	R
C(24)	1950	0	0	6	66	6	3	27	26	*R	*R
C(25)	1855	-36	-36	-52	58	5	2	18	17	R	R
C(26)	2080	92	92	96	66	11	17	17	15	R	R
C(27)	1749	-26	-26	-12	57	1	1	13	15	R	R
C(28)	2553	274	274	254	81	210	161	41	42	NR	NR

 $N_1 = C(19); N_2 = C(22); N_3 = C(18)$ Cycle 1 Atomes C(16) C(17) C(18) C(19) C(20) C(21)
Cycle 2 Atomes C(22) C(23) C(24) C(25) C(26) C(27)Amplitudes de translation ($\text{\AA}$) ST 0,20 0,25 0,21
OI 0,20 0,25 0,21Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 0,61 6,44 2,85
OI cycle 1 0,72 6,68 2,81
cycle 2 0,70 6,14 2,80

(5) 3,4'-Biisoxazole (Biagini, Cannas & Marongiu, 1969a)

ST: $\sigma(U) = 0,0036$
 OI: $\sigma(U) = 0,0034$



U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion
		ST	OI	ST	OI	
O(1)	2278	-28	-40	4	5	R
N(2)	2020	7	25	3	8	R
C(3)	1504	28	26	15	14	R
C(4)	1759	-40	-46	23	6	R
C(5)	1975	-12	-6	6	11	R
O(1')	2609	105	99	16	4	D
N(2')	2069	-125	-113	13	17	D
C(3')	1938	61	44	16	8	R
C(4')	1569	41	42	12	15	R
C(5')	2110	-37	-32	9	6	R

$N_1 = C(3)$; $N_2 = C(4)$; $N_3 = C(4)$

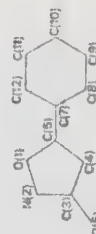
Cycle 1 Atomes O(1) N(2) C(3) C(4) C(5)
 Cycle 2 Atomes O(1') N(2') C(3') C(4') C(5')

Amplitudes de translation ($\text{\AA}$) ST 0,19
 OI 0,19

Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 2,44
 OI cycle 1 8,68
 cycle 2 8,68
 3,87
 3,91

(6) 3-Hydroxy-5-phénylisoxazole (forme β) (Biagini, Cannas & Marongiu, 1969b)

ST: $\sigma(U) = 0,0043$
 OI: $\sigma(U) = 0,0043$



U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	Forme		θ ($^\circ$)		Conclusion
		ST	OI	ST	OI	
O(6)	2546	147	160	15	13	NR
O(1)	2125	28	5	9	7	R
N(2)	2016	-85	-83	21	25	D
C(3)	1913	-64	-37	20	20	R
C(4)	2064	58	22	7	9	R
C(5)	1708	-58	-48	23	24	R
C(7)	1833	8	6	7	7	R
C(8)	2086	-15	3	22	15	R
C(9)	2324	10	15	14	12	R
C(10)	2492	146	124	30	28	R
C(11)	2508	-104	-97	7	6	*D
C(12)	2395	77	90	18	16	R

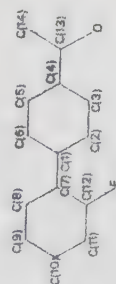
$N_1 = C(5)$; $N_2 = C(7)$; $N_3 = C(8)$

Cycle 1 Atomes O(1) N(2) C(3) C(4) C(5)
 Cycle 2 Atomes C(7) C(8) C(9) C(10) C(11) C(12)

Amplitudes de translation ($\text{\AA}$) ST 0,22
 OI 0,22

Amplitudes de libration ($^\circ$) ST 2,24
 OI cycle 1 7,89
 cycle 2 8,70
 2,42
 2,42

(7) 4-Acétyl-2'-fluorobiphenyl (Young, Tollin & Sutherland, 1968)

ST: $\sigma(U) = 0,0051$ OI: $\sigma(U) = 0,0047$ 

U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	Forme		σ	θ (°)		Conclusion
		ST	OI		ST	OI	
C(1)	1041	-6	1	56	19	18	ST
C(2)	1321	43	-30	56	23	15	R
C(3)	1480	39	27	56	28	33	R
C(4)	1272	-82	-6	56	19	16	R
C(5)	1463	63	35	56	20	11	R
C(6)	1340	71	36	56	36	45	R
C(7)	1014	-45	-72	56	12	10	R
C(8)	1195	-98	-21	56	29	33	R
C(9)	1449	-3	21	56	38	37	R
C(10)	1482	78	-15	56	42	35	R
C(11)	1480	21	59	56	19	8	R
C(12)	1190	-82	-36	56	37	42	R

 $N_1 = C(1); N_2 = C(7); N_3 = C(6)$

Cycle 1 Atomes C(1) C(2) C(3) C(4) C(5) C(6)

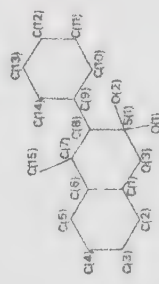
Cycle 2 Atomes C(7) C(8) C(9) C(10) C(11) C(12)

Amplitudes de translation (Å)

ST 0,14 OI 0,14 0,21 0,20

Amplitudes de libration (°) ST 1,44 OI cycle 1 1,46 cycle 2 1,38 2,60 2,58 2,56

(8) 2-(o-Hydroxyphényl)-1-phénylpropanesulphonic acid sultone (Bjåner & Ferguson, 1967)

ST: $\sigma(U) = 0,0067$ OI: $\sigma(U) = 0,0041$ 

U^o ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	$U^o - U^c$ ($\text{\AA}^2 \times 10^4$)	Forme		σ	θ (°)		Conclusion
		ST	OI		ST	OI	
S(1)	1522	2	5	16	2	5	ST
O(1)	2073	242	270	60	19	18	R
O(2)	2226	361	342	64	17	22	R
O(3)	1481	98	136	48	30	35	R
C(1)	1243	-15	12	57	44	36	R
C(2)	1454	-37	4	69	38	17	R
C(3)	1666	28	28	77	29	20	R
C(4)	1637	17	-22	73	22	3	R
C(5)	1424	-26	-33	66	26	11	R
C(6)	1215	-18	0	57	31	12	R
C(7)	1357	13	52	68	26	10	R
C(8)	1239	-100	-69	57	15	11	R
C(9)	1170	-149	-67	55	10	20	R
C(10)	1655	223	-38	73	27	27	R
C(11)	1929	117	10	78	13	13	R
C(12)	1668	-199	35	78	43	20	R
C(13)	1740	68	16	91	37	19	R
C(14)	1487	-21	-69	73	18	5	R
C(15)	1891	227	406	101	46	34	R

 $N_1 = C(8); N_2 = C(9); N_3 = C(10)$

Cycle 1 Atomes S(1) O(3) C(1) C(2) C(3) C(4)

Cycle 2 Atomes C(9) C(10) C(11) C(12) C(13) C(14)

Amplitudes de translation (Å)

ST 0,16 OI 0,15 0,25 0,21

Amplitudes de libration (°) ST 0,34 OI cycle 1 2,06 cycle 2 2,31 4,70 3,96 8,70 2,51 2,35 2,94

tion d'une structure nécessite, dans le cas de molécules dont la rigidité peut être mise en doute, quelques précautions. L'examen de la molécule 7 montre clairement que des résultats qui semblent relativement corrects peuvent être sensiblement modifiés dans une analyse qui introduit une hypothèse supplémentaire (ici la possibilité d'oscillation indépendante des cycles). Les tests de Burns, Ferrier & McMullan, bien qu'assez subjectifs, comme le font remarquer leurs auteurs, sont d'une grande utilité pour la discussion des différentes analyses. Enfin, dans le cas où les deux blocs ont des masses très différentes, l'hypothèse de l'oscillation indépendante des cycles se révèle nécessaire à la description du mouvement de la molécule.

Références

- BIAGINI, S., CANNAS, M. & MARONGIU, G. (1969a). *Acta Cryst.* B25, 730.
- BIAGINI, S., CANNAS, M. & MARONGIU, G. (1969b). *Acta Cryst.* B25, 2108.
- BJÄRNER, K. & FERGUSON, G. (1967). *Acta Cryst.* 23, 654.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1967). *Acta Cryst.* 22, 623.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1968). *Acta Cryst.* B24, 734.
- CASALONE, G., MARIANI, C., MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1741.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* 9, 754.
- DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 92, 141.
- LONG, R. E., MADDOX, H. & TRUEBLOOD, K. N. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2083.
- PAWLEY, G. S. (1968). *Acta Cryst.* B24, 485.
- SABELLI, C. & ZANAZZI, P. F. (1969). *Acta Cryst.* B25, 182.
- SHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 63.
- YOUNG, D. W., TOLLIN, P. & SUTHERLAND, H. H. (1968). *Acta Cryst.* B24, 161.

3 | Facteur de température et librations de
| grande amplitude. Application au p-terphényle

Acta Cryst. (1972). B28, 1649**Facteur de Température et Librations de Grande Amplitude. Application au *p*-Terphényle**

PAR J. L. BAUDOUR

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, Equipe Associée au C.N.R.S. no. 15, Faculté des Sciences de Rennes, 35-Rennes Beaulieu, France

(Reçu le 13 septembre 1971)

Several methods giving the temperature factor for a rigid molecule undergoing librational motion about a site fixed by symmetry have been compared. In the range of amplitudes of rotation ω of the central ring of *p*-terphenyl ($\langle \omega^2 \rangle \approx 280^\circ$), the expression derived by Kay & Behrendt is a rather good approximation, even for high order reflexions. This is not always the case for methods involving expansion of $\exp 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}$ ($\mathbf{u}$ being the displacement of the atom), though it is usually correct to the fourth order in $2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}$. Therefore the crystal structure of *p*-terphenyl has been refined using the expression given by Kay & Behrendt. Assuming the molecule is rigid except for the librations of rings round the single bonds, the number of thermal parameters to calculate is 10 instead of 61 in a conventional refinement. The *R* value is improved and there is a general lengthening of bonds although the correction for librations had been carried out using the standard procedure. As a result of thermal motion the nearly planar configuration of the molecule given by X-rays does not necessarily correspond to an equilibrium position.

Introduction

L'équation donnant le facteur de structure s'écrit :

$$F(\mathbf{H}) = \sum_k f_k \exp(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_k) \langle \exp(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_k) \rangle \quad (1)$$

$\mathbf{H}$ est un vecteur du réseau réciproque, f_k est le facteur de diffusion de l'atome k , $\mathbf{r}_k$ définit la position d'équilibre de l'atome et $\mathbf{u}_k$ son déplacement à partir de cette position d'équilibre. Les parenthèses angulaires désignent une moyenne sur les déplacements de l'atome.

$$T_k = \langle \exp(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_k) \rangle \quad (2)$$

est le facteur de température dont l'expression conventionnelle est

$$T_k = \exp - \sum_i \sum_j b_{ij}^k h_i h_j \quad (3)$$

où les h_i sont les indices de Miller de la réflexion et les b_{ij}^k les paramètres habituels d'agitation anisotrope.

L'expression (3), qui fait de T un terme réel, résulte de l'approximation harmonique dans laquelle la fonction de densité de probabilité de déplacement de l'atome $P(\mathbf{u}_k)$ est centrosymétrique. Pour un atome soumis à un mouvement de libration on a $P(\mathbf{u}_k) \neq P(-\mathbf{u}_k)$ et l'expression (2) laisse prévoir que le facteur de température est alors un nombre complexe

$$T = A \exp(i\varphi) \quad (4)$$

A inférieur à l'unité est un terme d'affaiblissement, $\exp(i\varphi)$ un terme de phase.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour évaluer T avec précision dans le cas des systèmes effectuant des librations. La plus rigoureuse celle de Atoji, Watanabe & Lipscomb (1953) aboutit à une formule trop compliquée pour être pratiquement utilisable dans un af-

finement par moindres carrés. Une comparaison sera donc faite ici des expressions plus simples établies par Willis & Pawley (1970) et Kay & Behrendt (1963), lesquelles s'appliquent au cas d'une molécule rigide possédant un centre unique de libration, fixé par symétrie. La formule considérée comme la plus précise pour l'amplitude de libration maximum du *p*-terphényle sera utilisée dans un affinement de celui-ci après avoir été adaptée pour tenir compte de l'oscillation indépendante des cycles autour des simples liaisons. L'exemple ainsi traité montrera que l'utilisation d'un facteur de température moins approximatif que celui de l'expression (3) permet d'expliquer en partie certains effets d'extinction des réflexions intenses et peut modifier systématiquement les longueurs de liaison établies dans un affinement conventionnel même si ces dernières sont corrigées des effets de libration suivant la méthode de Cruickshank (1956, 1961).

Enfin sera abordé le problème lié à l'agitation thermique de la distinction entre la configuration moyenne fournie par les rayons X et la configuration d'équilibre d'une molécule formée de plusieurs blocs rigides unis par de simples liaisons et pouvant osciller indépendamment autour de celles-ci.

Libration de grande amplitude

L'affinement de la structure du *p*-terphényle utilisant la formule conventionnelle du facteur de température a été réalisé indépendamment par Dejace (1969) et Rietveld, Maslen & Clews (1970). Tous ces auteurs ont, à partir des paramètres d'agitation thermique anisotrope, calculé les tenseurs de translation et de rotation, suivant la méthode de Cruickshank (1956). L'amplitude quadratique moyenne de libration du cycle benzénique central autour de l'axe des simples liaisons est

1650 FACTEUR DE TEMPERATURE ET LIBRATIONS DE GRANDE AMPLITUDE

$\langle \omega^2 \rangle = 280 \pm 8^{\circ 2}$ (Dejace, 1969). Le centre de ce cycle coïncide avec un centre de symétrie du groupe spatial $P2_1/a$. La molécule de *p*-terphényle constitue donc un bon exemple de système effectuant autour d'un point fixé par symétrie des librations de grande amplitude.

Posant $\sigma^2 = \langle \omega^2 \rangle$ et admettant que la densité de probabilité $P(\omega)$ d'oscillation du cycle central autour de l'axe des liaisons, est une fonction de Gauss:

$$P(\omega) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\omega^2}{2\sigma^2}\right). \quad (5)$$

La Fig. 1 indique que l'amplitude des oscillations peut atteindre des valeurs voisines d'un radian. Par la suite, il faudra s'assurer que les approximations faites soient compatibles avec de tels angles de rotation.

Facteur de température

Soit une molécule rigide, un cycle benzénique par exemple (Fig. 2) admettant le point fixe O comme centre de symétrie. Pour simplifier, nous supposons qu'il n'existe qu'un seul mode de libration s'effectuant autour de Oy ; ω désignant une rotation quelconque

$$\omega_1 = \omega_3 = 0.$$

L'atome de référence dont la position d'équilibre est définie par r est tel que $r_1 = 0$.

Les hypothèses qui précèdent simplifient considérablement les formules, sans que les conclusions qui seront tirées cessent d'être générales. L'expression du facteur de température s'écrit donc:

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[2i\pi H \cdot u(\omega_2)] P(\omega_2) d\omega_2. \quad (6)$$

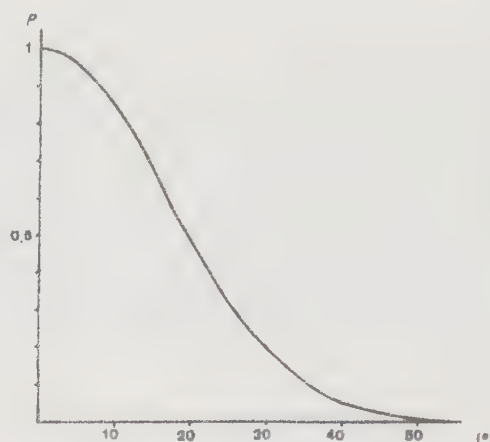


Fig. 1. Densité de probabilité relative de rotation $P(\omega)$ pour $\langle \omega^2 \rangle = 280^{\circ 2}$.

Tableau 1. Terme d'affaiblissement A du facteur de température $T = A \exp i\varphi$

La libration est supposée se faire uniquement autour de l'axe Oy . Les coordonnées de l'atome de référence sont $r_1 = 0$, $r_3 = 1,20 \text{ \AA}$. L'amplitude quadratique moyenne de rotation est $\langle \omega^2 \rangle = 280^{\circ 2}$.

(a) Calcul numérique, (b) Formule de Kay & Behrendt (1963), (c) 2ème cumulant de la formule de Willis & Pawley (1970), (d) 2ème et 4ème cumulants de la formule de Willis & Pawley (1970).

* Erreur > 10%, ** Erreur > 20%, *** Erreur > 30%.

		$h_3=0,1$	$h_3=0,3$	$h_3=0,5$	$h_3=0,7$	$h_3=0,9$	$h_3=1,1$
$h_1=0,1$	(a)	0,977	0,970	0,958	0,939	0,917	0,893
	(b)	0,975	0,968	0,954	0,936	0,914	0,889
	(c)	0,977	0,969	0,953	0,929	0,898	0,861
	(d)	0,977	0,968	0,951	0,925	0,892	0,853
$h_1=0,3$	(a)	0,816	0,814	0,811	0,804	0,796	0,786
	(b)	0,804	0,803	0,801	0,796	0,790	0,781
	(c)	0,818	0,811	0,798	0,778	0,752	0,721
	(d)	0,821	0,809	0,786	0,752	0,709	0,660
$h_1=0,5$	(a)	0,563	0,568	0,577	0,588	0,599	0,609
	(b)	0,546	0,552	0,563	0,577	0,591	0,603
	(c)	0,574	0,569	0,559	0,545	0,527*	0,506
	(d)	0,590	0,575	0,546	0,506*	0,457**	0,402***
$h_1=0,7$	(a)	0,313	0,324	0,342	0,366	0,393	0,419
	(b)	0,306	0,315	0,332	0,356	0,382	0,409
	(c)	0,337	0,334	0,329	0,320*	0,310**	0,297**
	(d)	0,377**	0,361*	0,332	0,292**	0,247***	0,200***
$h_1=0,9$	(a)	0,133	0,145	0,167	0,195	0,226	0,258
	(b)	0,141	0,149	0,165	0,187	0,214	0,244
	(c)	0,166**	0,164*	0,162	0,158*	0,152***	0,146***
	(d)	0,226***	0,211***	0,186*	0,153**	0,119***	0,086***
$h_1=1,1$	(a)	0,039	0,050	0,066	0,089	0,114	0,142
	(b)	0,054***	0,059*	0,068	0,083	0,103*	0,128*
	(c)	0,068***	0,068***	0,067	0,065**	0,063***	0,060***
	(d)	0,136***	0,124***	0,104***	0,079*	0,055***	0,035***

Formule de Willis & Pawley (1970)

Dans cette formule, notée WP en abrégé, les coordonnées atomiques r_i sont définies dans un système d'axes métriques et orthogonaux parallèles aux vecteurs propres du tenseur du libration Ω . Seuls subsistent donc les termes diagonaux Ω_i . Les indices de Miller h_i sont transformés dans ce système d'axes. Les probabilités $P(\omega)$ sont des fonctions de Gauss.

Avec les simplifications définies dans le paragraphe précédent, la formule (4) de WP s'écrit

$$y = 2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}(\omega_2) = 2\pi \{ [(h_1 \omega_2 r_3) (1 - \frac{1}{6} \omega_2^2)] - [(h_3 \omega_2^2 r_3) (\frac{1}{2} - \frac{1}{24} \omega_2^2)] \}. \quad (7)$$

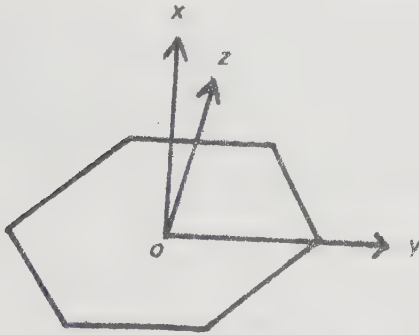


Fig. 2. Choix du système d'axes.

Les formules (8) de WP deviennent

$$\begin{aligned} \langle y \rangle &= \pi h_3 r_3 \Omega_2 \left(-1 + \frac{\Omega_2}{4} \right) \\ \langle y^2 \rangle &= 4\pi^2 \{ h_1^2 r_3^2 \Omega_2 + (\frac{1}{4} h_3^2 r_3^2 - \frac{1}{2} h_1^2 r_3^2) 3\Omega_2^2 \} \\ \langle y^3 \rangle &= -36\pi^3 h_1^2 h_3 r_3^3 \Omega_2^2 \\ \langle y^4 \rangle &= 48\pi^4 h_1^4 r_3^4 \Omega_2^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Le facteur de température étant donné par

$$T = \langle \exp iy \rangle \text{ ou } T = \exp (l_n \langle \exp iy \rangle). \quad (9)$$

Willis & Pawley (1970) introduisent dans (9) les développements limités d'ordre 4:

$$\begin{aligned} \langle \exp iy \rangle &= 1 + \left\langle iy - \frac{y^2}{2} - i \frac{y^3}{6} + \frac{y^4}{24} \right\rangle \\ &= 1 + x \\ \text{et } l_n(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4}. \end{aligned} \quad (10)$$

Ils obtiennent finalement une expression identifiable aux cumulants de Johnson (1969):

Tableau 2. Phase ϕ résultant de facteur de température $T = A \exp i\phi$

Les conditions sont les mêmes que dans le Tableau 1. (a) Calcul numérique (b) Formule de Kay & Behrendt (1963), (c), 1er cumulant de Willis & Pawley (1970), (d) 1er et 3ème cumulants de Willis & Pawley (1970).

		$h_3=0,1$	$h_3=0,3$	$h_3=0,5$	$h_3=0,7$	$h_3=0,9$	$h_3=1,1$
$h_1=0,1$	(a)	1,73°	5,14°	8,46°	11,54°	14,43°	16,99°
	(b)	1,75	5,20	8,50	11,59	14,43	16,98
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	1,71	5,18	8,82	12,71	16,98	21,72
$h_1=0,3$	(a)	1,11	3,41	5,66	7,87	10,11	12,21
	(b)	1,04	3,13	5,26	7,43	9,61	11,74
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	0,96	2,93	5,06	7,45	10,21	13,45
$h_1=0,5$	(a)	-0,18	-0,40	-0,34	0,12	0,98	2,26
	(b)	-0,38	-0,99	-1,20	-0,88	-0,02	1,26
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-0,54	-1,58	-2,46	-3,07	-3,32	-3,09
$h_1=0,7$	(a)	-2,54	-7,19	-10,72	-12,78	-13,62	-13,39
	(b)	-2,51	-7,20	-10,92	-13,36	-14,47	-14,45
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-2,80	-8,35	-13,74	-18,87	-23,62	-27,90
$h_1=0,9$	(a)	-6,83	-18,56	-27,27	-32,41	-34,83	-35,23
	(b)	-5,36	-15,46	-23,87	-29,99	-33,75	-35,41
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-5,81	-17,37	-28,78	-39,92	-50,70	-61,00
$h_1=1,1$	(a)	-15,16	-38,80	-53,14	-61,07	-64,22	-64,84
	(b)	-8,92	-25,80	-40,06	-50,79	-57,83	-61,60
	(c)	1,80	5,40	9,01	12,62	16,22	19,83
	(d)	-9,57	-28,66	-47,58	-66,25	-84,54	-102,36

1652 FACTEUR DE TEMPERATURE ET LIBRATIONS DE GRANDE AMPLITUDE

$$\begin{aligned}
T &= \exp i \langle y \rangle && \text{1er cumulant} \\
&\times \exp \left[-\frac{\langle y^2 \rangle}{2} + \frac{\langle y \rangle^2}{2} \right] && \text{2ème cumulant} \\
&\times \exp \left[-i \left(\frac{\langle y^3 \rangle}{6} - \langle y \rangle \frac{\langle y^2 \rangle}{2} \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\langle y \rangle^3}{3} \right] && \text{3ème cumulant} \\
&\times \exp \left[\frac{\langle y^4 \rangle}{24} - \frac{\langle y^2 \rangle^2}{8} - \langle y \rangle \frac{\langle y^3 \rangle}{6} \right. \\
&\quad \left. + \langle y \rangle^2 \frac{\langle y^2 \rangle}{2} - \frac{\langle y \rangle^4}{4} \right] && \text{4ème cumulant (11)}
\end{aligned}$$

Formule de Kay & Behrendt (1963)

Un traitement équivalent à celui de Kay & Behrendt (1963) a d'ailleurs été formulé par Maslen (1968). En conservant les notations du paragraphe précédent, nous pouvons résumer l'analyse de Kay & Behrendt, notée KB de la façon suivante: l'équation (7) s'écrit sous la forme simplifiée

$$y = 2\pi(h_1\omega_2r_3 - \frac{1}{2}h_3\omega_2^2r_3). \quad (12)$$

Cette expression (12) reportée dans (5) et (6) donne pour le facteur de température

$$\begin{aligned}
T &= (2\pi\langle\omega_2^2\rangle)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [2i\pi(h_1\omega_2r_3 - \frac{1}{2}h_3\omega_2^2r_3)] \\
&\exp \left[-\frac{\langle\omega_2^2\rangle}{2\langle\omega_2^2\rangle} \right] d\omega_2. \quad (13)
\end{aligned}$$

L'intégrale (13) peut être évaluée exactement:

$$\begin{aligned}
T &= [1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_3r_3)^2]^{-1/4} \exp \left[\frac{-2\pi^2\Omega_2^2(h_1r_3)^2}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_3r_3)^2} \right] \\
&\times \exp \left[-i \left\{ \frac{1}{2} \arctg (2\pi\Omega_2h_3r_3) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{4\pi^3\Omega_2^3(h_1r_3)^2h_3r_3}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_3r_3)^2} \right\} \right]. \quad (14)
\end{aligned}$$

Comparaison des différentes formules

L'équation (12) de KB donnant y résulte de l'approximation $\sin \omega = \omega$ et $\cos \omega = 1 - \frac{1}{2!} \omega^2$. L'équation (7) de WP exprime y avec une meilleure précision car elle implique: $\sin \omega = \omega - \frac{1}{3!} \omega^3$ et $\cos \omega = 1 - \frac{1}{2!} \omega^2 + \frac{1}{4!} \omega^4$.

Le problème qui se pose est le suivant: pour les grandes valeurs de y c'est-à-dire pour les réflexions d'indices élevés, les développements limités (10) de WP n'introduisent-ils pas d'erreurs appréciables suscep-

tibles de détruire l'avantage résultant d'une meilleure précision sur y ?

Pratiquement l'intégrale (6) convergeant assez rapidement les limites d'intégration peuvent être fixées à 1 radian. $y = 2\pi H$. u est alors donné avec une bonne précision par l'équation (7). Il est donc possible d'évaluer le facteur de température par intégration numérique sur ordinateur et de comparer les résultats ainsi obtenus à ceux fournis par les expressions analytiques de WP et de KB. Les calculs ont été effectués avec les valeurs numériques suivantes (qui s'appliquent aux atomes de carbone du cycle central du *p*-terphényle).

$$\begin{aligned}
r_3 &= 1,2 \text{ \AA} \\
\Omega_2 &= 280^\circ.
\end{aligned}$$

La densité de probabilité $P(\omega_2)$ est donnée sur la Fig. 1. Comme il a été dit précédemment les indices de Miller h_i sont définis dans un système d'axes métriques et orthogonaux parallèles aux vecteurs propres du tenseur de libration Ω . Si ces vecteurs sont parallèles aux axes de la maille cristallographique supposée orthorhombique, les formules de changement d'axes sont

$$h_1 = \frac{H_1}{a}, \quad h_2 = \frac{H_2}{b}, \quad h_3 = \frac{H_3}{c},$$

où H_1, H_2, H_3 sont les indices de Miller habituels et a, b, c , les paramètres de la maille. Dans le système choisi, les indices ne sont donc pas des nombres entiers.

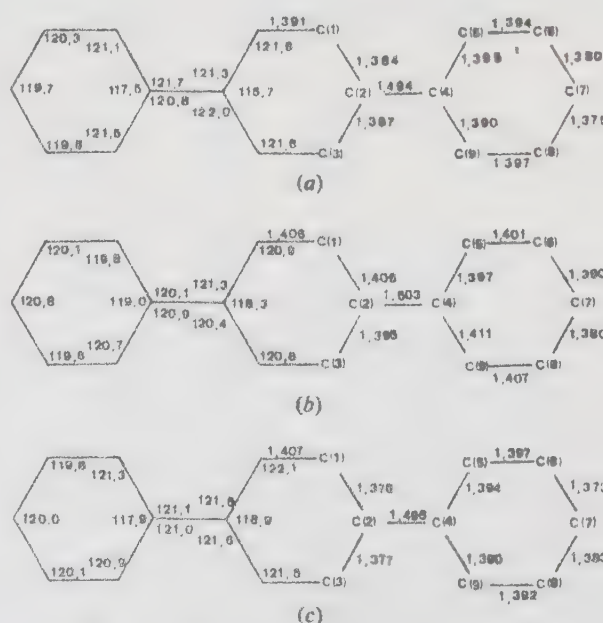


Fig. 3. Distances interatomiques (en Å) et angles de valence (en degrés) (a) dans l'affinement conventionnel (Dejace) après correction des effets de libration, (b) dans le présent affinement, (c) dans l'affinement conventionnel de Rietveld *et al.* après correction des effets de libration (données différentes).

Le facteur de température étant exprimé sous la forme

$$T = A \exp(i\varphi).$$

le Tableau 1 donne le terme d'affaiblissement A , le Tableau 2 la phase φ . Pour chaque couple h_1, h_3 on trouve successivement la valeur quasi exacte du facteur de température calculée numériquement, le résultat donné par la formule de KB, le résultat donné par la formule de WP. Pour cette dernière, les valeurs fournies par les cumulants successifs sont indiquées. De l'examen de ces Tableaux il ressort que les deux traitements donnent des résultats très voisins pour les réflexions d'indices faibles, la formule de WP pouvant même présenter une légère supériorité. Par contre, pour les réflexions d'indices élevés, seule la formule de KB constitue une approximation satisfaisante. On peut remarquer que pour certaines réflexions, le fait d'ajouter des cumulants ne fait qu'aggraver l'erreur. Cela signifie que, pour des valeurs élevées de y , les développements (10) limités au quatrième ordre comportent un nombre insuffisant de termes. Par exemple pour $\omega_2 = 1$ radian $h_1 = 1, h_3 = 0$ on a $y \approx 2\pi$. Le développement limité au quatrième ordre de $\exp iy$ fournit dans ce cas une valeur aberrante.

Un affinement de la structure du *p*-terphényle, basé sur la formule de KB a donc été entrepris.

Application au *p*-terphényle

Les facteurs de structure observés que nous avons utilisés sont ceux de Dejacé (1969). Le facteur de structure est donné par l'équation

$$F_{h_1 h_2 h_3} = \sum_k f_k \exp [2i\pi(h_1 r_1^k + h_2 r_2^k + h_3 r_3^k)] \\ \times \exp \left[-i \left\{ \frac{1}{2} \arctg (2\pi\Omega_2[h_1 r_1^k + h_3 r_3^k]) - \frac{4\pi^3\Omega_2^2(h_1 r_1^k - h_3 r_3^k)^2(h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)^2} \right\} \right] \times \dots \times \dots \\ \times [1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)^2]^{-1/4} \times \dots \times \dots \\ \times \exp \left[-\frac{2\pi^2\Omega_2(h_1 r_1^k - h_3 r_3^k)^2}{1 + 4\pi^2\Omega_2^2(h_1 r_1^k + h_3 r_3^k)^2} \right] \times \dots \times \dots \\ \times \exp [-2\pi^2(h_1^2 T_{11} + h_2^2 T_{22} + h_3^2 T_{33} + 2h_1 h_2 T_{12} \\ + 2h_1 h_3 T_{13} + 2h_2 h_3 T_{23})].$$

Les symboles $\times \dots$ désignent des termes déduits du premier par permutation circulaire des indices.

Le système d'axes, dont l'origine est au centre de symétrie, est ainsi défini (Fig. 3): Ox est perpendiculaire au plan passant par C(1), C(2) et C(4), Oy parallèle à la liaison C(2)–C(4), Oz perpendiculaire à Ox et Oy . Ce système est orthogonal, ce qui ne serait pas néces-

sairement le cas si Ox était pris perpendiculaire au plan moyen du cycle. Dans ce repère, les tenseurs de rotation sont supposés réduits à leur forme diagonale. La molécule est considérée comme rigide, sauf pour la rotation des cycles supposée indépendante autour de la liaison C(2)–C(4). La translation d'ensemble de la molécule est donc exprimée au moyen d'un unique tenseur symétrique T_{ij} à 6 coefficients indépendants. La rotation du cycle central est décrite par un tenseur Ω_i à 3 coefficients indépendants; celle du cycle externe par le tenseurs Ω'_i , ce qui ne nécessite qu'un seul coefficient supplémentaire Ω'_2 car $\Omega'_1 = \Omega_1$ et $\Omega'_3 = \Omega_3$. Dans l'affinement par moindres carrés, les atomes d'hydrogène n'interviennent pas dans le calcul des tenseurs de translation et de rotation. Leur facteur de température est cependant calculé à l'aide de ces tenseurs et est donc anisotrope. Le nombre total de paramètres d'agitation thermique à déterminer est donc 10: 6 T_{ij} , 3 Ω_i , Ω'_2 . Dans l'affinement conventionnel il est de 61: 6 b_{ij} par atome de carbone, 1 B isotrope par atome d'hydrogène. Les résultats fournis par les deux méthodes sont comparés dans les paragraphes suivants.

Accord entre F_o et F_c

A la fin de l'affinement conventionnel effectué par Dejacé, le facteur d'accord est $R = 0.124$ ($R = 0.097$ pour les réflexions observées). A la fin du présent affinement $R = 0.103$ ($R = 0.086$ pour les réflexions observées). D'autre part, dans la méthode conventionnelle les F_c des réflexions les plus intenses sont le plus souvent supérieurs aux F_o , bien que ces derniers aient été corrigés par Dejacé en cours d'affinement, pour tenir compte des effets d'extinction. C'est ce qui apparaît dans le Tableau 3. La présente analyse diminue le F_c de ces réflexions intenses et améliore généralement l'accord.

Tableau 3. Liste des réflexions les plus intenses

h	k	l	F_o	F_{c1}	F_{c2}
0	0	3	36,6	41,1	38,2
1	1	0	57,8	72,4	63,9
1	1	1	50,6	60,0	53,2
2	0	1	90,6	97,4	92,6
2	0	-6	38,7	36,8	35,3
2	1	1	74,3	76,7	69,2

F_o Facteur de structure observé.

F_{c1} Facteur de structure calculé dans l'affinement conventionnel (Dejacé, 1969).

F_{c2} Facteur de structure calculé dans le présent affinement.

Longueurs de liaison et angles de valence

Les distances interatomiques et les angles de valence ont été calculés à partir des coordonnées du Tableau 4 et sont donnés sur la Fig. 3. Les déviations standards moyennes sont comme dans l'affinement de Dejacé de 0,005 Å sur une liaison et 0,3° sur un angle. Les longueurs de liaison obtenues dans la présente étude ne nécessitent aucune correction. Elles sont systématiquement

1654 FACTEUR DE TEMPERATURE ET LIBRATIONS DE GRANDE AMPLITUDE

quement plus grandes que celles trouvées par Dejace, bien que celui-ci ait effectué les corrections habituelles dues aux librations. L'allongement moyen des liaisons est de 0,011 Å.

Tableau 4. Coordonnées atomiques et déviations standards

	X ($\times 10^3$)	Y ($\times 10^3$)	Z ($\times 10^3$)
C(1)	-9994 (63)	-18036 (81)	3484 (28)
C(2)	-4613 (37)	63 (56)	9968 (21)
C(3)	5413 (62)	18005 (81)	6376 (28)
C(4)	-9590 (40)	-94 (60)	20492 (22)
C(5)	-19784 (49)	-17982 (72)	23999 (25)
C(6)	-24298 (54)	-18147 (80)	33836 (27)
C(7)	-18439 (50)	-429 (76)	40178 (26)
C(8)	-8457 (53)	17530 (78)	36865 (26)
C(9)	-3929 (49)	17958 (72)	26990 (25)
	($\times 10^4$)	($\times 10^4$)	($\times 10^4$)
H(1)	-1326 (92)	-3473 (116)	601 (38)
H(2)	783 (93)	3393 (117)	1035 (39)
H(3)	-2321 (63)	-3333 (89)	2000 (32)
H(4)	-3118 (67)	-3156 (97)	3605 (33)
H(5)	-2186 (58)	-31 (88)	4709 (30)
H(6)	-509 (68)	3328 (97)	4159 (33)
H(7)	137 (63)	3344 (89)	2438 (32)

Les valeurs obtenues par Rietveld *et al.* (1970) (Fig. 3), à partir de données différentes, sont, elles aussi généralement inférieures à celles trouvées ici.

Tableau 5. Tenseurs de translation et de rotation avec déviations standards

(a) Tenseur de translation			
Méthode conventionnelle (Dejace, 1969)			
398 (25)	-14 (11)	-32 (16)	$\times 10^{-4} \text{ Å}^2$
	486 (10)	5 (10)	
		453 (16)	
Présent affinement			
335 (13)	20 (5)	8 (6)	$\times 10^{-4} \text{ Å}^2$
	416 (6)	-12 (5)	
		356 (10)	
(b) Tenseurs de rotation du cycle central			
Méthode conventionnelle (Dejace, 1969)			
3,24 (0,28)	1,10 (0,96)	-0,49 (0,28)	deg^2
	280,12 (8,10)	-0,41 (0,49)	
		3,35 (0,39)	
Présent affinement			
3,58 (0,20)	0	0	deg^2
	260,29 (7,46)	0	
		2,74 (0,27)	
(c) Tenseur de rotation du cycle externe			
Les coefficients sont les mêmes que ceux du cycle central, à l'exception de Ω_{22}			
Méthode conventionnelle (Dejace, 1969)			
$\Omega_{22} = 68,26 (5,78) \text{ deg}^2$			
Présent affinement			
$\Omega_{22} = 68,89 (3,81) \text{ deg}^2$			

Paramètres d'agitation thermique

Les tenseurs de translation et de rotation des différents cycles sont donnés avec les déviations standards dans le Tableau 5. Dejace les calcule en fin d'affinement à partir des paramètres d'agitation thermique anisotrope suivant la méthode de Cruickshank (1956). Dans la présente étude, ils sont obtenus directement puisqu'ils interviennent comme paramètres dans l'expression du facteur de structure. Les T_{ij} et les Ω_{ij} de cette analyse ont, à l'exception de Ω_{11} , des valeurs légèrement plus faibles que celles de Dejace.

Configuration moyenne et configuration d'équilibre

La localisation des atomes d'hydrogène par diffraction des rayons X est assez imprécise. Dejace trouve

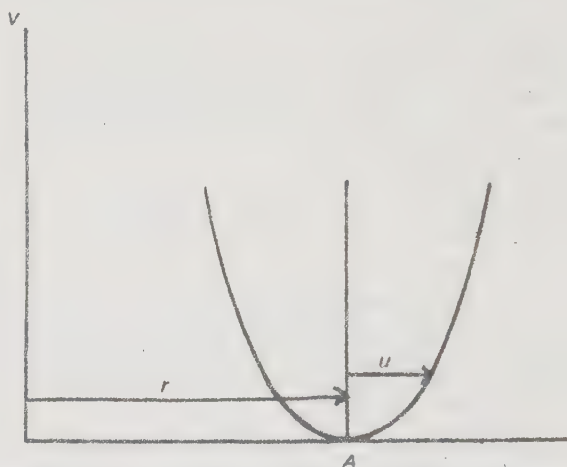
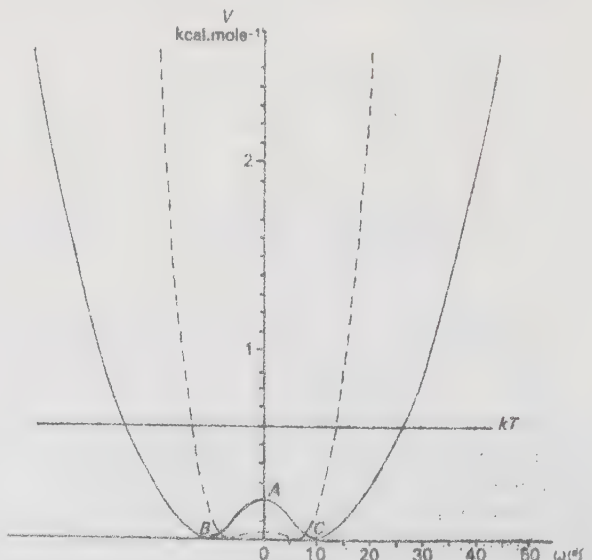


Fig. 4. Dans l'approximation harmonique la position moyenne et la position d'équilibre de l'atome sont confondues en A.

Fig. 5. Puits double de potentiel: ———— $\langle \omega^2 \rangle = 280^\circ{}^2$ (cycle central), $\langle \omega^2 \rangle = 68^\circ{}^2$ (cycle externe).

que les longueurs de liaison C-H varient de 0,95 à 1,12 Å. Dans la présente étude, elles varient de 0,99 à 1,12 Å. Rietveld *et al.* ont, par diffraction des neutrons suivant deux projections, localisé les atomes d'hydrogène d'une façon plus précise. Ils trouvent que, par suite de la quasi planéité de la molécule la distance entre les hydrogènes en *ortho* de deux cycles adjacents est inférieure de 0,3 Å à la somme des rayons de van der Waals. On peut se demander si cette mesure a une signification physique ou si elle ne résulte pas simplement de la méthode de calcul utilisée pour rendre compte de l'agitation thermique.

Supposons, pour simplifier, que le mouvement de l'atome soit rectiligne et régi par l'approximation harmonique. La formule conventionnelle du facteur de température (3), rend alors parfaitement compte de l'agitation réelle. Elle suppose que l'atome s'agite au fond d'un puits de potentiel de forme parabolique $V = \alpha u^2$ avec une probabilité relative $P(u)$ donnée par la formule de Boltzmann :

$$P(u) = \exp - \frac{\alpha u^2}{k_B T}$$

k_B étant la constante de Boltzmann et T la température absolue (Fig. 4).

L'affinement dans ce cas fait varier r et α jusqu'à ce que l'atome soit situé en A , position moyenne et aussi position de probabilité maximale ou d'équilibre.

Admettons maintenant que l'atome (où la molécule si elle est rigide) soit soumis au seul mouvement de rotation ω . Les formules de WP et KB supposent elles aussi que la rotation s'effectue dans un potentiel parabolique $V = \beta \omega^2$. Si le mouvement réel s'effectue dans un puits double de potentiel tel qu'il est représenté sur la Fig. 5, les formules du facteur de température impliquant que $P(\omega)$ soit symétrique, l'affinement fournira la position moyenne A , différente des positions d'équilibre B et C .

Rietveld *et al.* ont, dans le cas du *p*-terphényle, effectué des calculs d'énergie potentielle tenant compte des interactions inter et intramoléculaires. Ceux-ci indiquent que le potentiel du cycle central tournant autour de C(2)-C(4) présente un minimum à environ 15° de la configuration moyenne fournie par les rayons X. Le potentiel du cycle externe présente un minimum à peine marqué vers 7°.

La diffraction des rayons X constitue-t-elle une méthode assez fine pour mettre en évidence de telles variations de forme du potentiel régissant le mouvement d'un atome ou d'une molécule? Le facteur de tempé-

Tableau 6. Facteur de température d'un s'agitant dans un puits double de potentiel

La libration est supposée se faire uniquement autour de l'axe Oy .

Les coordonnées de l'atome de référence sont $r_1 = 0$, $r_2 = 1,20$ Å.

A_s terme d'affaiblissement dans le cas du puits simple de forme parabolique correspondant à la probabilité $P(\omega)$ de la Fig. 1.

A_d terme d'affaiblissement dans le cas du puits double représenté sur la Fig. 5.

φ_s et φ_d phases correspondantes.

Pour le puits simple et pour le puits double l'amplitude quadratique moyenne de rotation est $\langle \omega_1^2 \rangle = 280 \text{ deg}^2$.

	$h_3 = 0,1$	$h_3 = 0,3$	$h_3 = 0,5$	$h_3 = 0,7$	$h_3 = 0,9$	$h_3 = 1,1$
$h_1 = 0,1$	A_s	0,977	0,970	0,958	0,939	0,917
	A_d	0,977	0,972	0,963	0,949	0,932
	φ_s	1,73°	5,14	8,46	11,54	14,43
	φ_d	1,76°	5,26	8,74	12,10	15,36
$h_1 = 0,3$	A_s	0,816	0,814	0,811	0,804	0,796
	A_d	0,809	0,807	0,803	0,796	0,788
	φ_s	1,11°	3,41	5,66	7,87	10,11
	φ_d	1,33°	3,98	6,59	9,20	11,74
$h_1 = 0,5$	A_s	0,563	0,568	0,577	0,588	0,599
	A_d	0,535	0,538	0,542	0,546	0,553
	φ_s	-0,18°	-0,40	-0,34	0,12	0,98
	φ_d	0,20°	0,69	1,28	2,01	2,97
$h_1 = 0,7$	A_s	0,313	0,324	0,342	0,366	0,393
	A_d	0,247	0,255	0,270	0,291	0,314
	φ_s	-2,54°	-7,19	-10,72	-12,78	-13,62
	φ_d	-2,82°	-8,18	-12,33	-15,13	-16,50
	A_s	0,133	0,145	0,167	0,195	0,226
	A_d	0,028	0,060	0,098	0,134	0,169
	φ_s	-6,83°	-18,56	-27,27	-32,41	-34,83
	φ_d	-40,95°	-64,02	-66,36	-64,92	-62,01
$h_1 = 1,1$	A_s	0,039	0,050	0,066	0,089	0,114
	A_d	0,106	0,111	0,124	0,140	0,159
	φ_s	-15,16°	-38,80	-53,14	-61,07	-64,22
	φ_d	-98,72°	-115,45	-130,17	-142,68	-153,46

rature d'un atome a été calculé par intégration numérique de la formule (6), avec la répartition de potentiel $V(\omega)$ non parabolique représentée sur la Fig. 5 et correspondant à $\Omega_2 = 280^\circ$. Les autres données sont les mêmes que celles des Tableaux 1 et 2: $r_1 = 0$, $r_3 = 1,20 \text{ \AA}$.

Les résultats du Tableau 6 montrent que, pour les réflexions d'indices élevés, le facteur de température dépend sensiblement de la forme du puits de potentiel pour une même amplitude quadratique moyenne de libration.

Un calcul de facteur de structure a alors été effectué sur le *p*-terphényle, le facteur de température des atomes des différents cycles étant, pour la rotation ω_2 , calculé à l'aide des potentiels de la Fig. 5. Seuls les F_c des réflexions d'indices élevés varient sensiblement; mais ces réflexions étant généralement très faibles, l'influence sur le facteur R est quasiment négligeable. On obtient $R = 0,103$ et $R = 0,085$ pour les réflexions observées. Il faut noter que, dans le modèle du puits double de potentiel, le facteur de température pour la rotation autour de Oy est obtenu par intégration numérique, non par une formule analytique. Il n'est donc pas possible de calculer ici ses dérivées partielles par rapport aux coordonnées r_1 et r_3 et donc d'effectuer un affinement. Il semble difficile de conclure. Il n'y a cependant aucune raison d'affirmer que la configuration plane correspond à un équilibre et de remettre en cause le rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène.

Conclusion

L'affinement que nous avons effectué sur le *p*-terphényle montre la nécessité d'utiliser un facteur de température adapté aux librations de grande amplitude. Cette condition ne semble pas entièrement satisfaite par les formules basées sur un développement de $\exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}$, limité au quatrième ordre, qu'elles supposent une agitation indépendante pour chaque atome (Johnson, 1969) ou qu'elles imposent des contraintes en supposant la molécule rigide (Willis & Pawley, 1970; Pawley & Willis, 1970). L'amplitude de rotation du cycle central du *p*-terphényle autour de l'axe C(2)–C(4) a la plus grande valeur que nous ayons relevée pour un bloc rigide. $\Omega_2 = 280^\circ$. La formule de Kay & Behrendt (1963) rend compte des effets de cette agitation thermique, d'une manière pratiquement toujours satisfaisante, même pour les réflexions d'indices élevés. Ses auteurs avaient, semble-t-il, beaucoup trop minimisé ses limites d'emploi. C'est peut-être la raison pour laquelle elle a été peu employée jusqu'à présent. Pryor & Sanger (1970) l'ont utilisée dans un affinement de l'urée. Mais les effets de libration étant assez fai-

bles et la molécule n'étant pas très rigide, le meilleur facteur d'accord R restait fourni par l'affinement conventionnel.

L'analyse de Schomaker & Trueblood (1968) des vibrations d'ensemble d'une molécule en termes de trois tenseurs avait été appliquée à certaines molécules formées de deux parties rigides simplement liées, les librations des deux blocs autour de la simple liaison étant considérées comme indépendantes (Baudour & Delugeard, 1971). Dans le présent affinement, on introduit *a priori*, dans l'expression du facteur de structure, l'hypothèse de la rotation indépendante des cycles autour de la simple liaison, la molécule étant considérée comme rigide pour tous les autres modes de libration. La méthode, dans le cas du *p*-terphényle, divise par six le nombre de paramètres d'agitation thermique à déterminer et fournit un gain de temps de calcul considérable tout en améliorant sensiblement la valeur R . L'utilisation du facteur de température conventionnel se traduit ici par une erreur appréciable sur le facteur d'échelle, qui se superpose, en semblant les aggraver, aux effets d'extinction.

Cette étude montre clairement que les longueurs de liaison corrigées suivant la méthode de Cruickshank après un affinement conventionnel, peuvent différer systématiquement de celles obtenues dans une analyse tenant compte dans l'expression même du facteur de structure, des effets de libration.

Enfin, il semble théoriquement possible, à condition de disposer de mesures très précises, de discerner, dans le cas d'une molécule formée de plusieurs blocs rigides, si la configuration obtenue aux rayons X correspond à un équilibre.

Références

- ATOJI, M., WATANABE, T. & LIPSCOMB, W. N. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 62.
- BAUDOUR, J. L. & DELUGEARD, Y. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 222.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1005.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 896.
- DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **92**, 141.
- JOHNSON, C. K. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 187.
- KAY, M. I. & BEHRENDT, D. R. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 157.
- MASLEN, E. N. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 434.
- PAWLEY, G. S. & WILLIS, B. T. M. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 260.
- PRYOR, A. W. & SANGER, P. L. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 543.
- RIETVELD, H. M., MASLEN, E. N. & CLEWS, C. J. B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 693.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
- WILLIS, B. T. M. & PAWLEY, G. S. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 254.

4 | On the isomorphism of p-terphenyl and
phenyl isocyanate dimer

On the Isomorphism of *p*-Terphenyl and Phenyl Isocyanate Dimer

BY JEAN-LOUIS BAUDOUR, YVON DELUGEARD AND MARC SANQUER

Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France

(Received 10 July 1973; accepted 11 October 1973)

The crystal structure of the phenyl isocyanate dimer has been refined with three-dimensional X-ray intensity data. The final R value is 0.082. Contrary to a previous determination, the C–N bonds in the centre ring are found to be equivalent. The phenyl isocyanate dimer and *p*-terphenyl being isostructural, a comparison is made of their thermal vibrations. The agreement between translational and librational tensors is good except for librational terms about the long molecular axis for which *p*-terphenyl exhibits notably larger values: $260(^{\circ})^2$ in contrast to $31(^{\circ})^2$ for the centre ring, $69(^{\circ})^2$ in contrast to $27(^{\circ})^2$ for the end rings. The large librational amplitudes of *p*-terphenyl cannot be interpreted solely from low-frequency internal modes given by spectroscopic measurements. It is concluded that in this case the planar configuration given by X-ray diffraction is only an average which does not correspond to a stable equilibrium in the crystal. This conclusion confirms earlier potential energy calculations. New equilibrium positions for benzene rings, measured from the planar configuration are determined in agreement with these earlier calculations.

Introduction

Brown (1955) in determining the crystal structure of the phenyl isocyanate dimer found it to be isostructural with *p*-terphenyl. For the latter, X-ray analysis gives unusual librational tensors about the long axis: about $70(^{\circ})^2$ for the outer ring and $270(^{\circ})^2$ for the centre ring (Dejace, 1969; Rietveld, Maslen & Clews, 1970). This value, probably the most important found for a phenyl ring, may arise from very low frequency internal modes. Another possibility, supported by calculations of potential (Rietveld *et al.*, 1970) is that the planar configuration given by X-rays is only an average which does not correspond to a stable equilibrium, phenyl rings rotating in a double minimum potential. It was considered of interest to compare the thermal motions (or apparent thermal motions) determined from X-ray data for the two isostructural crystals of *p*-terphenyl and phenyl isocyanate dimer. The latter structure (Brown, 1955) apparently presents some inaccuracy: for example, the two pairs of C–N bonds in the central four-membered ring, which might be expected to be equivalent, are different by 0.07 Å. Therefore, before

any discussion, we found it worth while to carry out a refinement based on new data collected on a diffractometer.

Reinvestigation of the structure of the phenyl isocyanate dimer

Crystals of the dimer were prepared by treating phenyl isocyanate with tributylphosphine.

They are monoclinic, space group $P2_1/c$, $Z=2$, $a=12.75$ (2), $b=5.52$ (1), $c=8.08$ (1) Å, $\beta=92.3^{\circ}$ (1), $\lambda(\text{Mo K}\alpha)=0.70926$ Å, m.p. 186°C .

A crystal of approximate dimensions $0.2 \times 0.3 \times 0.5$ mm was used in the collection of three-dimensional data on a Nonius automated diffractometer, using the θ - 2θ scan technique. 815 independent reflexions were collected, of which 210 were judged to have zero intensity. No absorption correction was performed. The structure was refined from Brown's (1955) positional parameters, using full matrix least-squares methods (Busing, Martin & Levy, 1963), with isotropic vibrational parameters for H atoms and anisotropic ones for all other atoms. The atomic scattering factors were

Table 1. Final fractional atomic positional ($\times 10^4$) and vibrational parameters for the phenyl isocyanate dimer

The estimated standard deviations are in parentheses.

The b_{ij} are defined by $T=\exp[-10^{-4}(b_{11}h^2+b_{22}k^2+b_{33}l^2+2b_{12}hk+2b_{13}hl+2b_{23}kl)]$.

	x/a	y/b	z/c	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
C(1)	1841 (5)	— 114 (13)	711 (7)	59 (5)	266 (25)	92 (8)	— 2 (10)	12 (5)	— 5 (14)
C(2)	2488 (5)	1723 (14)	176 (8)	66 (5)	293 (28)	135 (10)	— 7 (11)	13 (6)	26 (15)
C(3)	3517 (6)	1715 (16)	702 (9)	66 (6)	408 (34)	191 (13)	— 31 (13)	32 (7)	— 3 (20)
C(4)	3934 (6)	— 43 (17)	1743 (9)	69 (5)	474 (37)	158 (12)	14 (14)	4 (6)	— 22 (20)
C(5)	3268 (6)	— 1850 (16)	2264 (9)	85 (6)	376 (34)	172 (13)	19 (13)	17 (7)	50 (18)
C(6)	2225 (5)	— 1904 (14)	1743 (8)	57 (5)	358 (31)	138 (10)	23 (11)	17 (6)	39 (16)
C(7)	99 (5)	1500 (13)	— 703 (7)	67 (5)	313 (28)	81 (8)	13 (11)	17 (5)	3 (16)
N	783 (4)	— 169 (11)	170 (6)	71 (4)	293 (22)	103 (7)	— 14 (9)	17 (5)	14 (12)
O	226 (4)	3240 (10)	— 1473 (6)	81 (4)	351 (21)	168 (8)	— 17 (8)	12 (5)	109 (12)

taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). The final agreement index is $R=0.082$ for non-zero reflexions. The final atomic and thermal parameters are given in Table 1.*

The bond lengths and angles are shown in Fig. 1(a). The unexpected difference of 0.07 Å found by Brown between the C-N bonds in the centre ring is now reduced to 0.009 Å, namely within the e.s.d. Each individual phenyl ring is planar, the plane being a distance of 0.18 Å from the molecular centre of symmetry. The central block as a whole is approximately planar. Table 2 gives the least-squares planes and atomic deviations. The normals to the centre and outer rings intersect at an angle of 11°26'. The arrangement of the molecules in the crystal will be compared with that of *p*-terphenyl in a later paragraph.

Table 2. Least-squares planes and deviations (for the phenyl isocyanate dimer)

The axes are parallel to n , b , c^* .

The least-squares plane through the carbon atoms in the benzene ring is

$$0.2597X - 0.5531Y - 0.7916Z = 0.1855.$$

Deviations from the plane (Å)

C(1)	-0.0012	C(4)	0.0020
C(2)	-0.0017	C(5)	-0.0043
C(3)	0.0012	C(6)	0.0037

The least-squares plane through C(7), N, O and the symmetric atoms about the origin is

$$0.0632X - 0.5628Y - 0.8242Z = 0.0$$

Deviations from the plane (Å)

C(7)	0.0023
N	0.0109
O	-0.0051

A segmented-body analysis (Johnson, 1970) allowing for torsional oscillations about the single covalent bonds can be used. A simple model is to consider the librations about the single bond as independent (Baudour & Delugeard, 1971). As site-symmetry is $\bar{1}$, the screw motion tensor introduced by Schomaker & Trueblood (1968) vanishes. Therefore, Cruickshank's (1956*a*) treatment is applicable by adding one librational term for an internal degree of freedom about the long molecular axis. The results of such an analysis are given in Table 3. The r.m.s. deviation of the observed thermal vibration ellipsoids from those calculated is $0.0052 \text{ \AA}^2$. This value and the criteria defined by Burns, Ferrier & McMullan (1968) show that the fit is only moderately good. In particular, the observed

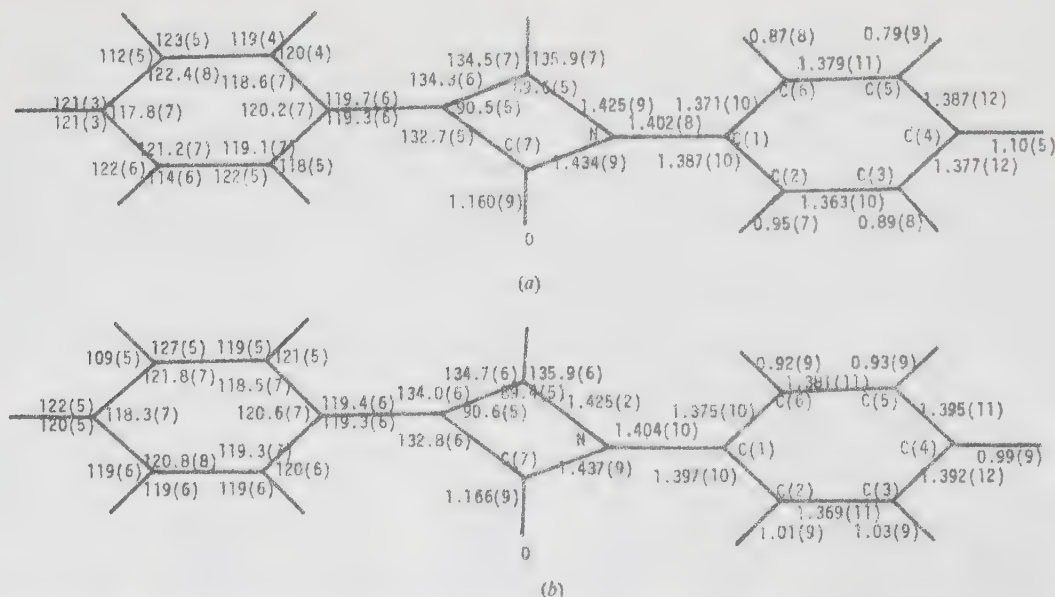


Fig. 1. (a) Bond lengths (Å) and angles (°) in the phenyl isocyanate dimer. The corresponding e.s.d.'s given in parentheses refer to the last decimal positions. (b) Bond lengths and angles corrected for librations.

ellipsoid is larger for N in the centre ring than for C(1) in the outer ring. So it is concluded that the thermal motion of N is relatively independent. This probably explains the importance of some standard deviations. Nevertheless, since from the preceding criteria, no atom is labelled as 'non-rigid', the calculated tensors can be considered as physically significant.

Moreover, when the torsional oscillations are large it may be important to allow for skewness. In Johnson's (1969) treatment, by addition of higher cumulants to the structure factor, the number of variable parameters increases greatly and requires a large amount of accurate data. Another kind of analysis suggested by Pawley (1964) is to use the rigid-body model from the start, by introducing the molecular tensors in the structure-factor expression. If the model is physically reasonable this method gives tensors having more meaning than those obtained by the standard procedure. Pawley & Willis' (1970) have generalized this treatment allowing for higher cumulants. The temperature factor being formulated $\langle \exp i\mathbf{Q}\mathbf{u}(\omega) \rangle$ where $\mathbf{Q}$ is a vector in reciprocal space, $\mathbf{u}(\omega)$ the atomic displacement caused by a rotation ω , and the symbol $\langle \dots \rangle$ denoting a time and lattice average, they give an expansion correct to the second power of $\langle \omega^2 \rangle$. However for very large librational amplitudes such as those exhibited by the *p*-terphenyl centre ring, this analysis is not the most satisfactory for high-order reflexions (Baudour, 1972). For these, it is better to use the temperature factor expression derived by Kay & Behrendt (1963) based on an expansion of $\mathbf{u}(\omega)$ the to second power of ω and an exact integration of $\langle \exp i\mathbf{Q}\mathbf{u}(\omega) \rangle$. However for low-order reflexions Pawley & Willis's treatment is better.

As high-order reflexions are very important in the determination of thermal tensors, a refinement has been performed for the phenyl isocyanate dimer with the program *Anhar* used for *p*-terphenyl (Baudour,

1972). This program is based on Kay & Behrendt's formula and includes translational and librational tensors in the structure-factor expression. It also accounts for the internal degree of freedom about the single bond. The results are given in Table 4 for positional parameters. The bond lengths and angles are shown in Fig. 1(b). Table 5 gives thermal parameters. They are close to those obtained by the standard procedure. The agreement factor $R=0.088$ for observed reflexions is significantly poorer in the constrained refinement than in the unconstrained one ($R=0.082$). This means that the mechanistic model is not as simple as for *p*-terphenyl. For the N atom, the difference U^o-U^c given in Table 3 results mainly from an important out-of-plane motion which can be attributed to an internal mode where the central ring librates about its axis of least inertia OCCO. For the phenyl ring atoms, the differences U^o-U^c cannot be interpreted simply and it seems difficult to extract more thermal-motion information from our data.

Table 4. Fractional atomic positional parameters ($\times 10^4$) corrected for librations (program *Anhar*) (phenyl isocyanate dimer)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(1)	1842 (5)	- 113 (13)	716 (9)
C(2)	2489 (6)	1738 (14)	165 (10)
C(3)	3523 (6)	1740 (15)	687 (11)
C(4)	3939 (6)	- 36 (14)	1747 (11)
C(5)	3274 (6)	-1867 (15)	2266 (11)
C(6)	2229 (6)	-1913 (14)	1745 (10)
C(7)	100 (5)	1505 (13)	- 704 (8)
N	782 (4)	- 172 (10)	174 (7)
O	227 (4)	3255 (9)	-1478 (6)
H(1)	2177 (70)	3252 (153)	- 370 (113)
H(2)	4043 (74)	3180 (161)	673 (124)
H(3)	4684 (71)	- 30 (164)	2120 (124)
H(4)	3570 (76)	-3266 (163)	2727 (125)
H(5)	1838 (70)	-3269 (156)	1928 (115)

Table 3. Rigid-body thermal parameters and estimated standard deviations (for the phenyl isocyanate dimer)

The two rings have independent librational amplitudes about the long molecular axis.

The parameters are calculated from b_{ij}

	<i>OX</i> $\perp$ N-C(1)-C(6)		<i>OY</i> $\parallel$ C(1)-N	<i>OZ</i> $\parallel$ <i>OXAOY</i>		
Tensor	11	22	33	12	13	23
T ($10^{-4} \text{ \AA}^2$)	292 (34)	576 (17)	327 (25)	9 (18)	74 (25)	- 1 (17)
Ω [$10^{-2} (^{\circ})^2$]	433 (60)	3248 (460) centre ring 2959 (920) outer ring	300 (72)	-263 (178)	20 (59)	65 (95)

$\langle \Delta U^2 \rangle^{1/2} = 0.0052 \text{ \AA}^2$ (corrected for the number of the degrees of freedom).

Size, shape and orientation parameters for thermal ellipsoids

	U^o ($\text{\AA}^2, 10^4$)	U^o-U^c ($\text{\AA}^2, 10^4$)	σ	<i>S</i>	θ	Conclusion
C(1)	1197	-122	60	19	14°	?
C(2)	1440	-96	70	1	19	<i>R</i>
C(3)	1788	41	84	187	11	?
C(4)	1816	38	82	39	19	<i>R</i>
C(5)	1847	54	86	46	31*	<i>R</i>
C(6)	1473	-87	72	138	36*	<i>R</i>
C(7)	1296	-14	64	17	29*	<i>R</i>
N	1367	149	55	30	22	?
O	1761	38	54	23	12	<i>R</i>

Discussion of the analogy between structural and thermal parameters

The arrangement of the phenyl isocyanate dimer molecules in the cell is shown in Figs. 2 and 3. The packing for *p*-terphenyl is superposed in dashed lines, on the same scale. As the cell dimensions are not exactly the same, a shift appears. However, for the two overlapped molecules at the origin (on the centre of symmetry) the immediate environments are very similar.

But the most remarkable point concerns thermal parameters. In Table 5, translational and librational tensors are found to compare reasonably well, except for the librational terms about the single covalent bonds, for which *p*-terphenyl presents notably larger values: $69(^{\circ})^2$ in contrast to $27(^{\circ})^2$ for the outer ring; $260(^{\circ})^2$ in contrast to $31(^{\circ})^2$ for the centre ring. The similarity of thermal parameters not involving the internal degree of freedom means that the molecular interactions are almost identical in the two structures. This agrees well with the similar molecular dimensions and arrangements in the cell. But in order to explain the larger librational amplitude about the single bond, shown by *p*-terphenyl, there are two possibilities: the phenyl isocyanate dimer molecule is almost completely rigid, without any internal rotations; or the tensors encountered in *p*-terphenyl are not purely dynamic but include a static term; in other words the planar configuration given by X-rays does not correspond to a stable equilibrium. The spectroscopic data give some indication on the problem.

Use of spectroscopic data of *p*-terphenyl

For *p*-terphenyl, we shall follow the assignments proposed by Reynolds & White (1972), using incoherent inelastic neutron scattering. The molecular axes are shown in Fig. 4. For librations about *X* and *Z*, Cruickshank's (1956*b*) treatment is straightforward. Neglecting the *A-B* splitting (there are two molecules in the unit cell) and supposing the modes undispersed, the high-temperature approximation gives $\omega^2 = kT/I\Omega$ with $\omega = 2\pi\nu$, k being Boltzmann's constant, T the absolute temperature, ν the frequency, I the moment of inertia and Ω the librational tensor. These frequencies have been calculated by Rietveld *et al.* (1970). They

find $\nu_x = 39 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_z = 73 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. From tensors given in Table 5 we find $\nu_x = 44 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_z = 53 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. These values agree moderately well with Raman assignments: $\nu_x = 35.5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_z = 41 \text{ cm}^{-1}$ (Marqueton & Décamps, 1970).

For librations about the single covalent bond, always neglecting the *A-B* splitting and dispersion, we can expect one external 'lattice' mode and two internal modes. So, with the experimental frequencies it is possible to calculate an order of magnitude for librational tensors. We use the very simplified model shown in Fig. 5. Using respectively C_1 and C for external and internal couple constants, the moments of inertia of the three components being the same, the equations of motion are straightforward:

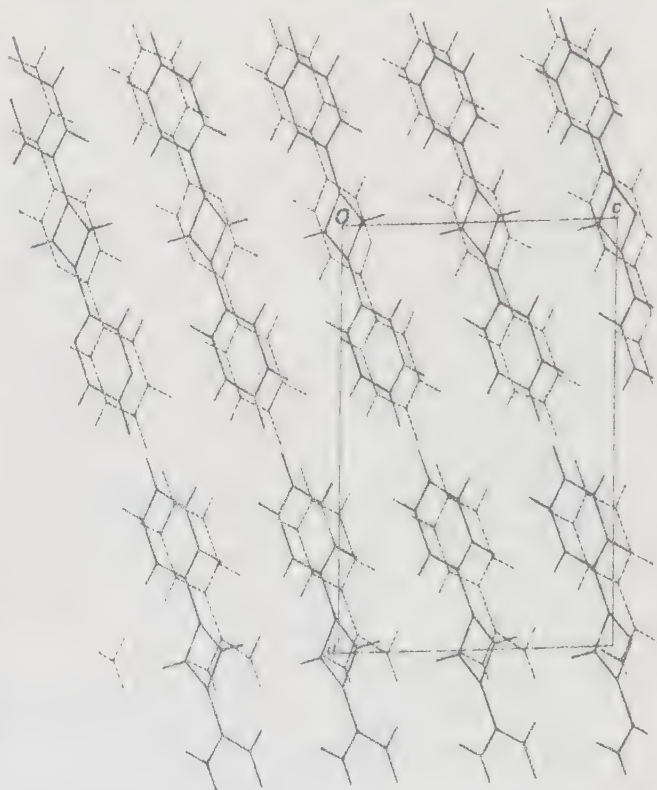


Fig. 2. Projection along the *b* axis. The arrangement of *p*-terphenyl molecules is superposed in broken lines.

Table 5. Comparison of molecular tensors (program Anhar)

The axes are shown in Fig. 4 for *p*-terphenyl. For the phenyl isocyanate dimer, the axes are the same as those in Table 3.

<i>p</i> -Terphenyl		Phenyl isocyanate dimer	
T_{11}	$335 (13) \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$	T_{11}	$336 (21) \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$
T_{22}	416 (6)	T_{22}	600 (14)
T_{33}	356 (10)	T_{33}	346 (15)
T_{12}	20 (5)	T_{12}	8 (11)
T_{13}	8 (6)	T_{13}	75 (10)
T_{23}	-12 (5)	T_{23}	-4 (12)
Ω_{11}	3.58 (0.20) ($^{\circ}$) ²	Ω_{11}	4.16 (0.45) ($^{\circ}$) ²
Ω_{22}	260.29 (7.46) (centre ring)	Ω_{22}	31.25 (2.68) (centre ring)
Ω_{23}	68.89 (3.81) (outer ring)	Ω_{23}	27.04 (6.19) (outer ring)
Ω_{33}	2.74 (0.27)	Ω_{33}	2.82 (0.54)

$$I\ddot{\theta}_1 = -C_1\theta_1 - C(\theta_1 - \theta_2) \quad (1)$$

$$I\ddot{\theta}_2 = -C_1\theta_2 - C(2\theta_2 - \theta_1 - \theta_3) \quad (2)$$

$$I\ddot{\theta}_3 = -C_1\theta_3 - C(\theta_3 - \theta_2) \quad (3)$$

For a linear oscillator acted on by the restoring force $-C\theta$, the potential energy is clearly $E = C\theta^2/2$.

With the model, the general expression of the potential energy is:

$$E = C_1\theta_1^2/2 + C_1\theta_2^2/2 + C_1\theta_3^2/2 + C(\theta_1 - \theta_2)^2/2 + C(\theta_2 - \theta_3)^2/2 \quad (4)$$

For an external mode

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = a \cos \omega t \quad (5)$$

Substituting (5) into equation (1), (2) or (3):

$$\omega^2 = C_1/I \quad (6)$$

Equations (4) and (5) give:

$$E = (\frac{3}{2})C_1a^2 \quad (7)$$

The librational tensor $\Omega = \langle (a \cos \omega t)^2 \rangle = a^2/2$ (the angular parenthesis denoting a time average).

Using (6) and (7):

$\Omega = E/3I\omega^2 = kT/3I\omega^2$ ($E = kT$ in the high temperature approximation) which is the usual Cruickshank (1956b) formula, I being the moment of inertia of each component.

The total angular momentum for any internal mode must be zero. There are two internal modes involving libration of the rings about the long molecular axis:

$$\text{the } g \text{ mode } \theta_2 = -2\theta_1 \quad \theta_1 = \theta_3 = a \cos \omega t \quad (8)$$

$$\text{the } u \text{ mode } \theta_2 = 0 \quad \theta_1 = -\theta_3 = a \cos \omega t \quad (9)$$

For the g mode, putting (8) into equation (1), (2) or (3) gives

$$\omega^2 = (C_1 + 3C)/I \quad (10)$$

Equations (4) and (8) give

$$E = 3(C_1 + 3C)a^2 \quad (11)$$

From (10) and (11)

$$\Omega_o = a^2/2 = E/6I\omega^2 = kT/6I\omega^2 \text{ for the outer ring.}$$

From (8)

$$\Omega_c = 4\Omega_o \text{ for the centre ring.}$$

For the u mode, a similar procedure gives:

$$\omega^2 = (C_1 + C)/I$$

$$E = (C_1 + C)a^2$$

$$\Omega_o = a^2/2 = E/2I\omega^2 = kT/2I\omega^2 \text{ for the outer ring.}$$

$$\Omega_c = 0 \text{ for the centre ring.}$$

With this model, we use the frequencies reported by Reynolds & White (1972) for p -terphenyl at 130°K. At room temperature the frequencies would be a little lower. Neglecting this variation, the calculated tensors are given in Table 6. As three frequencies are equal or similar, a permutation in the assignments does not change greatly the total tensor for each ring. For the centre ring $\sum \Omega_c = 47 \cdot 1(^{\circ})^2$ and for the outer ring $\sum \Omega_o =$

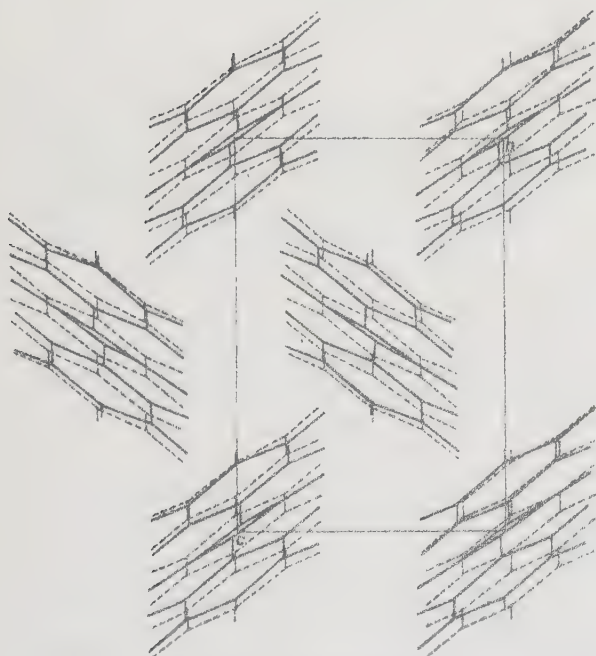


Fig. 3. Projection along the a axis.

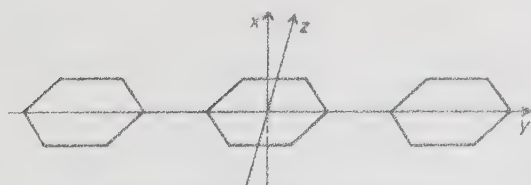


Fig. 4. Molecular axes for p -terphenyl.

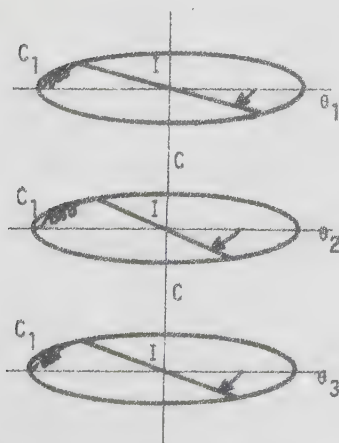


Fig. 5. Simplified dynamical model for p -terphenyl.

Table 6. Calculated tensors for the different modes about the long axis (for *p*-terphenyl at room temperature)

External mode	First internal mode (<i>g</i> mode)	Second internal mode (<i>u</i> mode)
$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$ $\nu = 89 \text{ cm}^{-1}$	$\theta_1 = \theta_3 = -\theta_2/2$ $\nu = 70 \text{ cm}^{-1}$	$\theta_1 = -\theta_2; \theta_3 = 0$ $\nu = 89 \text{ cm}^{-1}$
Centre ring $\Omega_c = 11.1 (^{\circ})^2$ Outer ring $\Omega_o = 11.1 (^{\circ})^2$	Centre ring $\Omega_c = 36 (^{\circ})^2$ Outer ring $\Omega_o = 9 (^{\circ})^2$	Centre ring $\Omega_c = 0$ Outer ring $\Omega_o = 16.6 (^{\circ})^2$
Centre ring $\Sigma \Omega_c = 47.1 (^{\circ})^2$; outer ring $\Sigma \Omega_o = 36.7 (^{\circ})^2$.		

$36.7(^{\circ})^2$. These values are a little larger than those found for the phenyl isocyanate dimer. This can be accounted for by the ratio of the moments of inertia, approximately 3:4. In any case, they do not correspond to those calculated from X-ray data: $\Omega_o = 69(^{\circ})^2$ and $\Omega_c = 260(^{\circ})^2$. It is plausible to argue that the differences are due to a static term. In this hypothesis we can determine approximate new equilibrium positions measured from the planar configuration given by X-rays: for the outer ring $\theta_o = \sqrt{(69-36.7)} = 5.7^{\circ}$, for the centre ring $\theta_c = \sqrt{(260-47.1)} = 14.6^{\circ}$. These values agree with the positions of the minima on the potential energy curves given by Rietveld *et al.* (1970).

Conclusion

The comparison of structural and thermal parameters of the phenyl isocyanate dimer and *p*-terphenyl presents some interesting features. First, the analogy between the purely external thermal vibrations, not involving the internal rotations about the single bonds, is well explained by the similarity of molecular configurations and packings in the crystal. It is an argument for the physical meaning of tensors determined from X-ray data. Secondly, the difference between librational terms about the long axis, especially important for the centre rings, illustrates the necessity to interpret these crystallographic results by using other methods, particularly spectroscopy and potential calculations. In the case of *p*-terphenyl, the simplest interpretation would have been to postulate a planar equilibrium configuration for the molecule and the existence of a very low-frequency internal *g* mode ($\theta_1 = \theta_3 = -\theta_2/2$) at about 30 cm^{-1} . This would have explained the ratio approximately 1:4 and the great values of librational tensors about the long axis. But spectroscopic measurements do not give an internal frequency in this range. The non-planar equilibrium configuration of *p*-terphenyl reconciles the crystallographic results, spectroscopic measurements and potential-energy calculations.

For rotation about the long molecular axis, the

potential energy function calculated by Rietveld *et al.* (1970) contains an intermolecular term and an intramolecular term. The similarity of the two structures of *p*-terphenyl and the phenyl isocyanate dimer indicates that the intermolecular potentials are similar. The two molecules have however quite different rigidity and consequently behave differently in the crystal field.

We wish to thank Professor J. Meinnel for helpful discussions and Dr Ch. Fayat for generously providing the sample.

References

- BAUDOUR, J. L. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1649–1656.
- BAUDOUR, J. L. & DELUGEARD, Y. (1971). *Acta Cryst.* A27, 222–229.
- BROWN, C. J. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 2931–2936.
- BURNS, D. M., FERRIER, W. G. & McMULLAN, J. T. (1968). *Acta Cryst.* B24, 734–737.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1963). ORFLS Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956a). *Acta Cryst.* 9, 754–756.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956b). *Acta Cryst.* 9, 1005–1009.
- DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 92, 141–159.
- International Tables for X-ray Crystallography*. (1968). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1969). *Acta Cryst.* A25, 187–194.
- JOHNSON, C. K. (1970). *Thermal Neutron Diffraction*, pp. 132–160. Edited by B. T. M. WILLIS. Oxford Univ. Press.
- KAY, M. J. & BEHRENDT, D. R. (1963). *Acta Cryst.* 16, 157–162.
- MARQUETON, Y. & DECAMPS, E. A. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*. 271, 644–647.
- REYNOLDS, P. A. & WHITE, J. W. (1972). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 8, 1434–1438.
- RIETVELD, H. M., MASLEN, E. N. & CLEWS, C. J. B. (1970). *Acta Cryst.* B26, 693–706.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 63–76.
- PAWLEY, G. S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 457–458.
- PAWLEY, G. S. & WILLIS, B. T. M. (1970). *Acta Cryst.* A26, 260–262.

5 | Transition structurale dans les polyphényles

I — Structure cristalline de la phase basse température du paraterphényle à 113 K.

TRANSITION STRUCTURALE DANS LES POLYPHENYLES

I - Structure cristalline de la phase basse température du paraterphényle à 113 K.

J.L. BAUDOUR, Y. DELUGEARD, H. CAILLEAU

Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, E.R.A. au CNRS n° 015, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 RENNES CEDEX (France).

The crystal structure of the ordered phase of paraterphenyl has been determined from X ray diffraction data collected at 113 K on a single crystal diffractometer. The structure was solved from the interpretation of the unusual large thermal motion in the disordered phase. The space group of the superstructure is $P\bar{1}$ ($Z = 4$) but to compare with the high temperature monoclinic cell a, b, c ($P 2_1/a$, $Z = 2$) it is more convenient to choose a pseudo-monoclinic cell centred on the face (001) with $Z = 8$, : $a' = 16,01$ ($\approx 2a$) ; $b' = 11,09$ ($\approx 2b$), $c' = 13,53$ Å ($\approx c$) ; $\beta' = 92,0^\circ$. The ordering results from a stabilization of each ring in one of the two possible wells occupied at random in the disordered phase. Molecules are situated on a centre of symmetry. The angles between the external and central rings can take two values about 16° and 25° . All the long molecular axes remain parallel. The ordering is accompanied by a decrease in symmetry, particularly the glide plane of $P 2_1/a$ disappears. Consequently the interpretation of the experimental result $I_{hkl} = I_{h\bar{k}l}$ involves the existence of two sorts of domains related by a glide plane and equally probable. In the refinement, constraints have been applied to molecular geometry and thermal parameters. The large librational amplitude of the central ring at room temperature, about the long molecular axis ($\langle \theta^2 \rangle = 260(^\circ)^2$) and resulting from the double well potential, decreases to a usual value ($\langle \theta^2 \rangle = 19(^\circ)^2$) in the ordered structure.

INTRODUCTION

La configuration de la molécule de paraterphényle à l'état gazeux résulte de l'équilibre entre deux effets principaux qui s'opposent : la délocalisation des électrons π qui tend à amener les cycles dans le même plan ; la répulsion des atomes d'hydrogène situés en position ortho sur deux cycles adjacents, qui tend au contraire à mettre ceux-ci dans des plans perpendiculaires (Polansky, 1963). La résultante de ces contributions internes donne une configuration non plane pour la molécule isolée, mise en évidence par l'étude en diffraction électronique du biphenyle gazeux, système essentiellement similaire au paraterphényle (Bastiansen & Traetteberg, 1962).

Dans le cristal, par contre, la molécule était considérée comme plane dans l'interprétation des résultats de la diffraction X, à température ordinaire : groupe spatial $P 2_1/a$, $Z = 2$ molécules par maille. (Dejace, 1969 ; Rietveld, Maslen & Clews, 1970). La moyenne quadratique de l'amplitude de libration du cycle central ($\phi = 16,1^\circ$, $\sigma = 0,25$) autour de l'axe long est exceptionnellement élevée (Baudour, 1972). Elle est en effet du même ordre de grandeur que celle calculée dans le durène (Baudour & Sanquer, 1974) pour un groupement méthyle dont le moment d'inertie est beaucoup plus faible que celui d'un cycle benzénique. Cette agitation anormale peut s'expliquer par l'anharmonicité du puits de potentiel (puits double) dans lequel s'agite le cycle central. L'hypothèse du puits double est étayée par des calculs d'énergie potentielle, concernant donc la statique du système (Rietveld & al., 1970) et par un calcul dynamique simple utilisant les fréquences spectroscopiques (Baudour, Delugeard & Sanquer, 1974). A basse température, les spectres infrarouge (Wincke, Hadni & Gerbaux, 1970), Raman (Marqueton & Décamps, 1970) et de diffusion inélastique de neutrons (Reynolds & White, 1972) en faisant apparaître plus de bandes que n'en laisse prévoir le groupe spatial centrosymétrique $P 2_1/a$, indiquent une perturbation de la symétrie de ce groupe. Des clichés de diffraction X effectués à 113 K (Baudour & Charbonneau, 1974) montrent l'existence d'une surstructure monoclinique ayant les paramètres suivants :

$a = 16,01(3)$, $b = 11,09(3)$, $c = 13,53(3)$ Å, $\beta = 92,0(2)^\circ$, $Z = 8$ molécules par maille. Par rapport à la maille primitive les paramètres a et b sont doublés, c est inchangé, à la contraction thermique près. Les indices des réflexions satisfaisant à la condition $h + k = 2n$, la maille est centrée sur la face (001). On peut penser que cette surstructure correspond

à la stabilisation à basse température du cycle central de chaque molécule, dans l'un des deux puits qu'il peut occuper aléatoirement à température ordinaire par suite de l'agitation thermique. Des mesures de diffraction de neutrons (Baudour, Cailleau & Yelon, 1975) effectuées à 200 K renforcent cette hypothèse du puits double. Elles révèlent en effet qu'à cette température, supérieure d'une vingtaine de degrés seulement à la température de transition ($T_c = 178$ K), l'amplitude de libration du cycle central est presque aussi forte qu'à température ordinaire : $\phi = 15,8^\circ$ $\sigma = 0,3$.

L'étude de la surstructure a été entreprise dans le but de préciser la nature de l'ordre qui apparaît dans le cristal à basse température.

DONNEES EXPERIMENTALES

Le monocristal utilisé, obtenu par évaporation d'une solution dans le dioxane est un prisme de dimensions $0,6 \times 0,4 \times 0,2$ mm. Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 3, en utilisant le rayonnement K_α du molybdène. Le cristal a été refroidi par jet gazeux jusqu'à la température de 113 K. Dans le domaine compris entre $\theta = 2,5^\circ$ et $\theta = 30,0^\circ$, 980 réflexions ont été mesurées en employant la méthode de balayage $\theta/2\theta$. 589 réflexions, dont 164 réflexions de surstructure, avaient une intensité significativement non nulle.

Les intensités satisfont à la condition :

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée ($\mu = 0,77 \text{ cm}^{-1}$)

RESOLUTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

On peut prévoir, comme mentionné précédemment, d'après les résultats obtenus à température ordinaire, que les librations du cycle central se font dans un puits double de potentiel dont les deux minima sont à environ 15° de la position moyenne vue par diffraction X (Baudour, Delugeard & Sanquer, 1974). L'hypothèse la plus simple pour rendre compte du doublement des paramètres a et b à basse température, consiste alors à stabiliser chaque cycle au fond d'un des deux puits possibles, en respectant l'alternance

puits gauche, puits droit, à chaque translation $\vec{a}'/2$ ou $\vec{b}'/2$, a' et b' désignant les paramètres de la surstructure (Fig. 1). On explique ainsi en même temps que la maille soit centrée sur la face (001). L'application de la règle précédente d'alternance laisse le choix entre deux structures possibles : la molécule A située à l'origine étant stabilisée à gauche ou à droite, ces deux cas correspondant à une simple translation de l'origine, on peut placer la molécule B située en $x' = 0,25$, $y' = 0,25$ soit dans le puits gauche, soit dans le puits droit correspondant. On voit sur la figure 1 que ces deux structures que l'on désignera par α et β se déduisent l'une de l'autre par un plan de glissement perpendiculaire à l'axe $\vec{b}'$.

Un problème surgit alors, car le plan de glissement perpendiculaire à $\vec{b}'$ de la phase haute température ($P_{2,1}/a$) n'existe plus dans aucune des structures α et β et la condition $|F_c(hkl)| = |F_c(h\bar{k}l)|$ n'est plus remplie, alors qu'expérimentalement $I_{hkl} = I_{h\bar{k}l}$. Cette situation avait déjà été rencontrée par Fourme et Renaud (1972) dans l'étude de la surstructure du 1-2-3 trichloro 4-5-6 triméthylbenzène, qui présente beaucoup d'analogie avec celle du paraterphényle. Pour la résoudre, nous sommes comme eux, amenés à prévoir l'existence de deux sortes de domaines α et β correspondant aux deux structures possibles définies précédemment et qui se correspondent par un plan de symétrie perpendiculaire à $\vec{b}'$ (ou un axe binaire parallèle à $\vec{b}'$, ce qui revient au même).

On a donc, entre les facteurs de structure des deux sortes de domaines, la relation :

$$F_{c,\alpha}(hkl) = F_{c,\beta}(h\bar{k}l) \quad (1)$$

Les deux structures α et β étant reliées par une opération de symétrie sont énergétiquement équivalentes et ont donc la même probabilité d'être générées. Il faut d'autre part que les domaines soient de dimensions assez grandes pour que les intensités s'ajoutent, sans qu'il y ait relation de phase entre domaines différents.

L'expression du carré du facteur de structure devient alors :

$$F_c^2(hkl) = 1/2 \left| F_{c,\alpha}^2(hkl) + F_{c,\beta}^2(hkl) \right| \quad (2)$$

et, en utilisant la relation (1) :

$$F_c^2(hkl) = 1/2 \left| F_{c,\alpha}^2(hkl) + F_{c,\alpha}^2(h\bar{k}l) \right| \quad (3)$$

L'expression (3) vérifie bien $F_c^2(hkl) = F_c^2(h\bar{k}l)$

Les raisonnements que l'on vient de faire pour le cycle central peuvent être reproduits pour les cycles externes qui eux doivent, d'après les prévisions, s'agiter à température ordinaire dans un puits double dont les minima sont environ à 6° de la position moyenne vue par diffraction X. L'hypothèse la plus simple pour la configuration basse température est de conserver le centre de symétrie de la molécule et de faire tourner les deux cycles externes en sens inverse du cycle central. Les réflexions de surstructure (k impair) qui n'apparaissent qu'à basse température permettent de tester la validité du modèle ainsi choisi. En effet, pour les autres réflexions (k pair) qui existaient déjà à température ordinaire, il revient au même de calculer leur facteur de structure avec la surstructure ou en prenant une configuration moyenne, donc sans surstructure, et un facteur de température anharmonique convenable (puits double). Ces dernières réflexions sont donc beaucoup moins sensibles au choix d'un modèle de surstructure.

Un calcul de facteur de structure a alors été effectué avec les 60 réflexions de surstructure les plus intenses et 7 réflexions intenses d'indice k pair, ces dernières servant à fixer la valeur du facteur d'échelle. Avec un facteur de température global et isotrope $B = 2 \text{ \AA}^2$, ce premier essai a donné un facteur d'accord $R = 0,25$, suffisamment faible pour entreprendre un affinement.

La véritable maille est triclinique (Fig. 1) avec le groupe spatial $\overline{P}1$ et 4 molécules dans la maille, mais pour faciliter la comparaison avec la maille haute température on peut choisir une maille pseudo-monoclinique avec 4 positions équivalentes : xyz , $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$, $x+1/2 \ y+1/2 \ z$, $\bar{x}+1/2 \ \bar{y}+1/2 \ \bar{z}$. Le calcul de facteurs de structure utilise quatre demi molécules indépendantes, ce qui donne 8 molécules dans la pseudo maille monoclinique et 4 dans la maille triclinique.

Dans le modèle proposé, le passage de la structure haute température à la structure basse température s'accompagne dans un domaine donné, d'une disparition d'éléments de symétrie : perte des plans de glissement et des axes hélicoïdaux et perte d'un centre de symétrie sur deux, celui situé entre les molécules.

AFFINEMENT

Le schéma de pondération utilisé est le suivant :

$$W^{-1} = \sigma^2(F_o) = \frac{1}{N} \frac{F_o^2}{4I^2} (CN + B + \frac{I^2}{400})$$

où CN représente le nombre total de coups collectés pendant le balayage, B la somme des bruits de fond, I l'intensité nette et N le nombre de cycles de mesures.

Un affinement par moindres carrés nécessite de connaître l'expression de la dérivée de F_c par rapport à une variable quelconque u. La formule (3) donne :

$$\frac{\partial |F_c(hkl)|}{\partial u} = \frac{1}{2|F_c(hkl)|} (|F_{c,\alpha}(hkl)| \frac{\partial |F_{c,\alpha}(hkl)|}{\partial u} + |F_{c,\alpha}(h\bar{k}l)| \frac{\partial |F_{c,\alpha}(h\bar{k}l)|}{\partial u}) \quad (4)$$

Cette expression a été introduite dans le programme Wagg (Baudour, 1974) qui permet d'affiner les coordonnées atomiques et les tenseurs moléculaires de libration et de translation, avec la possibilité pour le cycle central et le cycle externe d'osciller différemment autour de l'axe long de la molécule.

Un affinement incluant uniquement les atomes de carbone au nombre de 36 (4 demi molécules) a été effectué. La convergence est mauvaise pour les coordonnées atomiques et les tenseurs moléculaires. Le facteur d'accord atteint une limite $R = 0,16$, pour les réflexions observées mais on constate alors une déformation considérable des cycles benzéniques dont les liaisons varient entre 1,30 et 1,50 Å.

Cela signifie que le point de départ de l'affinement est trop éloigné de la solution. Il faut aussi remarquer que, par rapport à la structure haute température, le nombre de variables atomiques indépendantes a été multiplié par quatre (36 atomes de carbone au lieu de 9) sans que l'information enregistrée ait augmenté sensiblement, le nombre de réflexions observées ayant peu varié. Ceci explique en partie l'instabilité de l'affinement, un atome donné ayant un "poids" quatre fois plus faible qu'à température ordinaire.

Il n'est d'autre part pas possible de replacer les atomes dans leurs positions correctes à l'aide de fonction différence, puisque, en raison de l'existence des domaines, les facteurs de structure n'ont pas leur signification habituelle de transformée de Fourier d'une densité électronique unique.

Un affinement a alors été entrepris en fixant le maximum de paramètres dans la géométrie moléculaire : les longueurs de liaison C-C étant fixées à 1,40 Å dans les cycles, à 1,50 Å entre les cycles et les angles à 120° (Fig. 2). Le nombre de paramètres géométriques variables est alors de quatre par molécule : un angle entre le cycle central et le cycle externe définissant la géométrie moléculaire et trois angles pour préciser l'orientation de la molécule. Le nombre total de paramètres géométriques est donc seize, le centre de chaque molécule restant fixé au point occupé dans la phase haute température. Les facteurs de température sont isotropes et au nombre de neuf, le calcul imposant la même agitation thermique aux atomes équivalents à haute température. Avec les paramètres ainsi définis, l'affinement, contrairement au précédent, converge très rapidement avec un R final de 0,15.

A ce stade, les atomes d'hydrogène ont été introduits dans le calcul avec des facteurs de température fixés à $B = 3 \text{ Å}^2$, les longueurs de liaison C-H étant égales à 1,05 Å. Trois cycles d'affinement conduisent aux valeurs $R = 0,109$ et $R_w = 0,119$ pour l'ensemble des réflexions observées avec

$$R = \sum \left| |F_o - F_c| \right| / \sum |F_o| \quad \text{et} \quad R_w = \left| \sum w |F_o - F_c|^2 / \sum w |F_o|^2 \right|^{1/2}$$

Les déviations standards sur les angles définissant l'orientation des molécules sont d'environ 1° pour l'axe long et de 0,3° pour les deux autres. Les coordonnées ainsi obtenues pour les 64 atomes indépendants de la structure apparaissent dans le tableau 1, avec les facteurs de température isotropes correspondants. Ces coordonnées ont été ensuite réintroduites dans le programme Wagg et un affinement a été effectué sur les tenseurs moléculaires de translation et de libration, les 4 molécules indépendantes étant supposées avoir la même agitation thermique. Les résultats sont contenus dans le tableau 2. Les valeurs finales des facteurs d'accord définis précédemment sont $R = 0,103$, $R_w = 0,111$ pour l'ensemble des réflexions observées et $R = 0,130$ et $R_w = 0,138$ pour les réflexions de surstructure.

Les coordonnées individuelles de chaque atome n'ont pas été affinées, le rapport élevé du nombre d'atomes sur le nombre de facteurs de structure observés imposant un affinement par bloc rigide.*

* Une table des facteurs de structure observés et calculés a été déposée à la British Library Lending Division.

ARRANGEMENT DES MOLECULES DANS LA SURSTRUCTURE

La figure 3 représente l'arrangement des molécules dans la surstructure en projection sur le plan (001). Les axes longs de toutes les molécules restent parallèles, compte tenu de la déviation standard de $0,3^\circ$. Le passage de la structure désordonnée à température ordinaire à la surstructure ordonnée à basse température se fait essentiellement par une rotation alternée des cycles centraux pour toute translation $\vec{a}'/2$ ou $\vec{b}'/2$. Les amplitudes de ces rotations mesurées à partir de la configuration plane à température ordinaire, sont indiquées sur la Fig. 3. Les cycles externes d'une molécule tournent en sens inverse du cycle central et d'un angle nettement plus faible. Pour les quatre demi molécules indépendantes considérées les angles entre les cycles ont les valeurs suivantes : $15,2$; $26,8$; $18,2$; $23,4$ degrés. Compte tenu des déviations standards de un degré sur chaque cycle, on peut ranger les molécules en deux groupes suivant que l'angle de torsion est d'environ 16° ou d'environ 25° . A chaque translation $\vec{a}'/2$ ou $\vec{b}'/2$ on passe d'un type à l'autre.

L'ordre qui apparaît dans la surstructure est de caractère "antiferro-réorientationnel" comme dans le trichlorotriméthylbenzène (Fourme et Renaud, 1972) ou dans le bromure d'ammonium (Lévy et Peterson, 1953).

AGITATION THERMIQUE DANS LA SURSTRUCTURE

Les tenseurs de translation et de libration sont donnés dans le tableau 2. Les déviations standards relativement élevées sur les tenseurs de libration sont liées à l'impossibilité de déterminer très précisément les paramètres de déformation et d'orientation de chaque molécule. Bien que ces déviations standards importantes doivent inciter à la prudence, il est intéressant de constater que, pour les librations OX et OZ, les tenseurs L_{11} et L_{33} varient à peu près proportionnellement à la température absolue T . Il est à remarquer également que les tenseurs de libration L_{22} du cycle central et du cycle externe, autour de l'axe long OY, varient aussi proportionnellement à T , si on prend non pas les valeurs obtenues par diffraction X à température ordinaire, mais les valeurs calculées à partir d'un modèle dynamique simple (Baudour, Delugeard & Sanquer, 1974). L'agitation anormalement élevée constatée à température ordinaire s'est pour la plus grande partie "condensée" à basse température dans les torsions qui apparaissent entre les cycles de chaque molécule de la surstructure.

CONCLUSION

La détermination de la structure cristalline de la phase basse température du paraterphényle a été rendue possible grâce à l'interprétation de l'amplitude anormalement élevée constatée à température ordinaire, des librations autour de l'axe long de la molécule. Cette interprétation, qu'elle soit de nature statique (calcul d'énergie potentielle) ou de nature dynamique (calcul de tenseurs à partir des fréquences spectroscopiques) conclue à l'existence d'un puits double de potentiel, en particulier pour le cycle central.

La mise en ordre des molécules dans le cristal peut se faire dans deux sortes de domaines qui se correspondent par une opération de symétrie de la phase désordonnée (plan de symétrie ou axe binaire) mais qui n'existe plus dans une phase ordonnée. Ce phénomène est très général (Van Tendeloo & Amelinckx, 1974). L'affinement de la surstructure montre que les molécules ne se déforment pas toutes de la même façon, l'angle entre les cycles pouvant être d'environ 16° ou de 25° .

L'ordre qui apparaît dans la surstructure est de caractère "antiferro-réorientationnel". Il est intéressant de noter que pour le paraterphényle, les deux puits sont beaucoup plus rapprochés que dans le cas d'un retournement complet d'un dipôle (trichlorotriméthylbenzène) ou d'un tétraèdre (ion ND_4^+ dans ND_4Br).

Une étude des phénomènes critiques par diffusion des neutrons est en cours.

Références

- BASTIANSEN, O. & TRÆTTEBERG, M. (1962). *Tetrahedron* 17, 147-154.
- BAUDOUR, J.L. (1972). *Acta Cryst. B* 28, 1649-1656.
- BAUDOUR, J.L., DELUGEARD, Y. & SANQUER, M. (1974). *Acta Cryst. B* 30, 691-696.
- BAUDOUR, J.L. & CHARBONNEAU, G.P. (1974). *Acta Cryst. B* 30, 1379-1379.
- BAUDOUR, J.L. & SANQUER, M. (1974). *Acta Cryst. B* 30, 2371-2378.
- BAUDOUR, J.L., CAILLEAU, H. & YELON, W.B. (1975). *Acta Cryst.* en préparation.
- DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 92, 141-159.
- FOURME, R. & RENAUD, M. (1972). *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 17, 222-236.
- LEVY, H.A. & PETERSON, S.W. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 1536-1542.
- MARQUETON, Y. & DECAMPS, E.A. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 271, 644-647.
- POLANSKY, O.E. (1963). *Mh. Chem.* 94, 22-31.
- REYNOLDS, P.A. & WHITE, J.W. (1972). *J. Chem. Soc. Faraday* 8, 1434-1438.
- RIETVELD, H.M., MASLEN, E.N. & CLEWS, C.J.B. (1970). *Acta Cryst. B* 26, 693-706.
- VAN TENDELOO, G. & AMELINCKX, S. (1974). *Acta Cryst. A* 30, 431-440.
- WINCKE, B., HADNI, A. & GERBAUX, X. (1970). *J. Phys. Radium*, 31, 893-898.

- TABLEAU 1

COORDONNEES ($\times 10^4$) et FACTEURS de TEMPERATURE ISOTROPES des ATOMES

Les numéros des atomes sont indiqués sur la figure 2.

. Molécule 1 (centre en $x=0$, $y=0$, $z=0$)

Atome	X	Y	Z
C 1	- 914	- 20	4034
C 2	- 459	945	3663
C 3	- 235	950	2672
C 4	- 465	- 10	2052
C 5	- 920	- 976	2422
C 6	-1145	- 981	3413
H 7	-1083	- 24	4777
H 8	- 287	1666	4128
H 9	106	1675	2395
H10	-1093	-1696	1957
H11	-1486	-1705	3691
C12	- 225	- 5	990
C13	388	792	675
C14	- 613	- 797	314
H15	679	1386	1182
H16	-1072	-1395	551

. Molécule 2 (centre en $x=0,5$, $y=0$, $z=0$)

X	Y	Z	B
4083	48	4033	2,0(0,16)
4640	909	3689	2,1(0,17)
4865	897	2698	1,9(0,17)
4533	24	2051	1,5(0,16)
3976	- 837	2395	1,8(0,17)
3751	- 825	3386	2,3(0,18)
3914	56	4776	3,0
4889	1564	4174	3,0
5283	1544	2440	3,0
3727	-1492	1910	3,0
3333	-1471	3644	3,0
4774	11	990	1,6(0,14)
5021	1079	534	1,9(0,22)
4753	-1067	456	1,9(0,22)
5036	1888	935	3,0
4569	-1867	798	3,0

. Molécule 3 (centre en $x=0,25$, $y=0,25$, $z=0$)

Atome	X	Y	Z
C 1	1561	2575	4024
C 2	2129	1714	3706
C 3	2360	1695	2717
C 4	2022	2538	2047
C 5	1453	3399	2366
C 6	1223	3417	3354
H 7	1388	2589	4766
H 8	2383	1082	4208
H 9	2787	1049	2478
H10	1199	4031	1863
H11	796	4063	3593
C12	2269	2518	988
C13	2635	1486	598
C14	2133	3532	390
H15	2737	726	1047
H16	1859	4306	682

. Molécule 4 (centre en $x=0,75$, $y=0,25$, $z=0$)

X	Y	Z	B
6572	2560	4029	2,0(0,16)
7026	1589	3666	2,1(0,17)
7254	1574	2676	1,9(0,17)
7028	2530	2049	1,5(0,16)
6573	3501	2412	1,8(0,17)
6346	3516	3402	2,3(0,18)
6401	2571	4771	3,0
7196	872	4136	3,0
7595	846	2404	3,0
6403	4217	1942	3,0
6006	4244	3674	3,0
7272	2514	989	1,6(0,14)
7954	1825	706	1,9(0,22)
6817	3188	283	1,9(0,22)
8296	1320	1236	3,0
6305	3705	495	3,0

- TABEAU 2

TENSEURS DE TRANSLATION et de LIBRATION

OX est perpendiculaire au plan moyen de la molécule, OY est confondu avec le grand axe de la molécule, $OZ = OX \times OY$.

Les tenseurs sont déterminés dans un affinement par bloc rigide.

		1,j	11	22	33	12	13	23
<u>Translation</u>	$T_{ij} (10^{-3} \text{ Å}^2)$		7(3)	23(1)	25(2)	-4(4)	-4(4)	2(1)
<u>Libration</u>	$L (^\circ)^2$		T = 113 K		T = 300 K		T = 300 K	
	L_{11}		1,04(0,4)		3,58(0,20)			
	L_{22} cycle central		19,3(8,0)		260,3(7,5)*		47,1**	
	L_{22} cycle externe		12,1(5,9)		68,9(3,8)*		36,7**	
	L_{33}		0,99(0,5)		2,74(0,27)			

* Valeurs expérimentales très élevées résultant du désordre (Baudour, 1972)

** Valeurs calculées à partir des fréquences spectroscopiques (Baudour, Delugeard & Sanquer, 1974).

Légendes des figures

- Figure 1

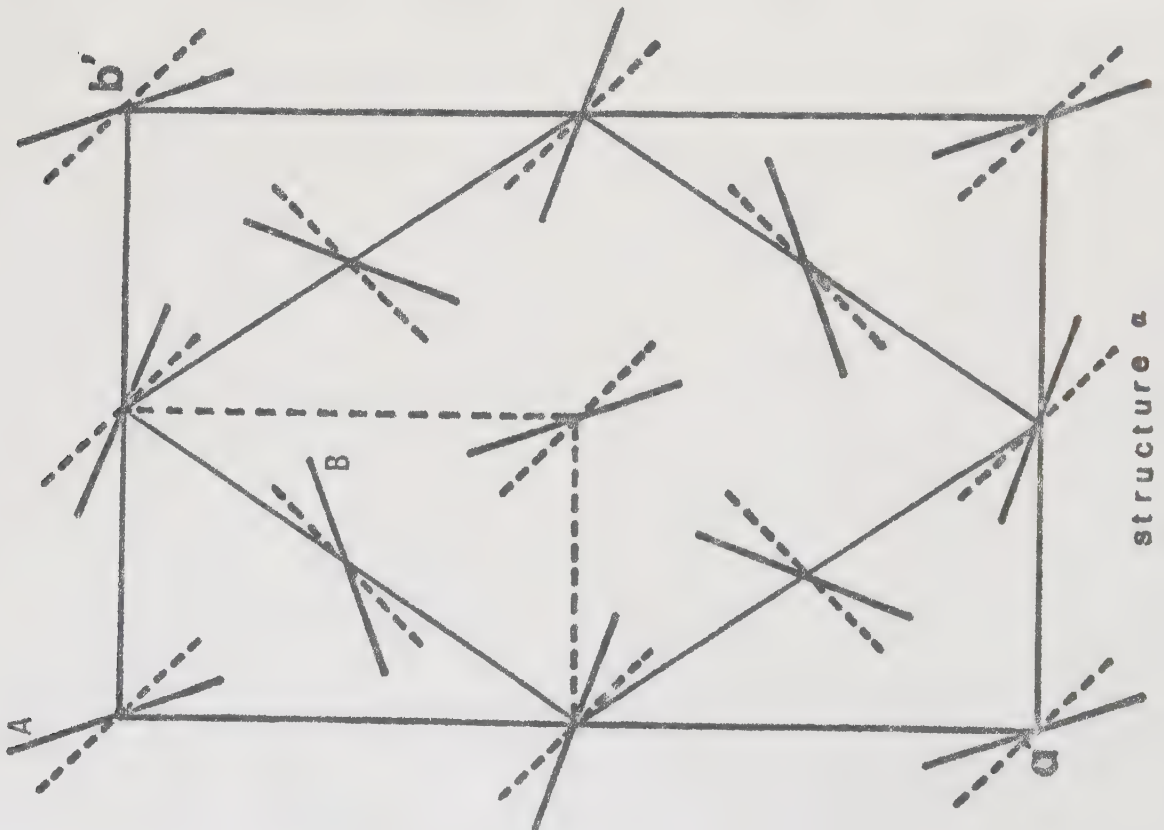
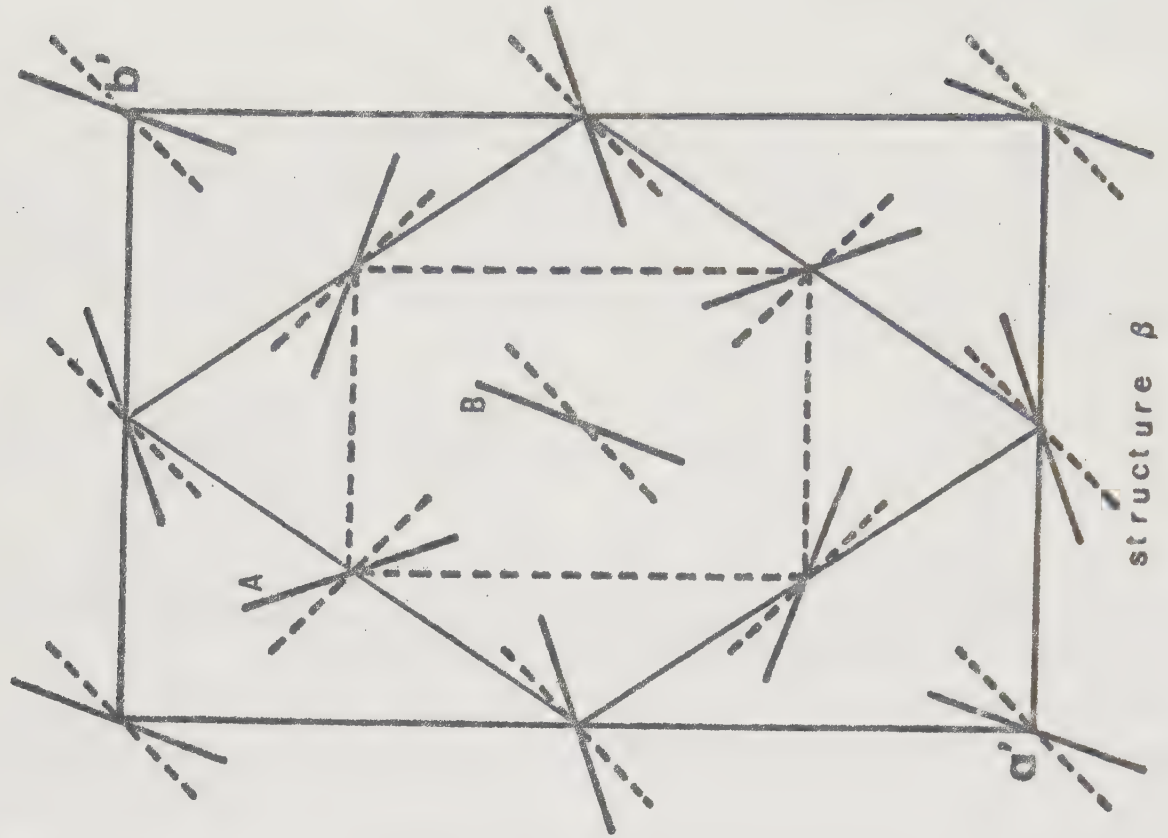
Représentation schématique de l'arrangement des molécules, en projection sur le plan (001). La maille basse température $a'b'$ est pseudo monoclinique. La véritable maille triclinique ($P\bar{1}$) est dessinée en traits fins. La maille haute température $a'/2 \ b'/2$ est monoclinique. Seuls sont représentés par des segments les cycles centraux des molécules de paraterphényle. Les segments en pointillés représentent les cycles dans la phase haute température. Les domaines α et β se correspondent par un plan de symétrie perpendiculaire à b' .

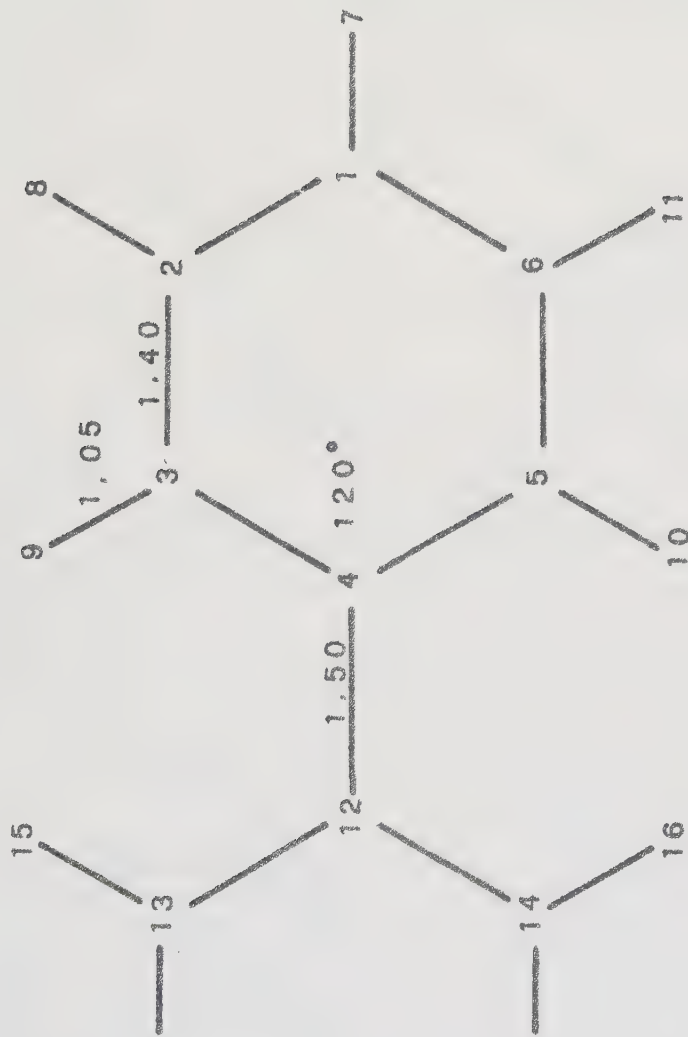
- Figure 2

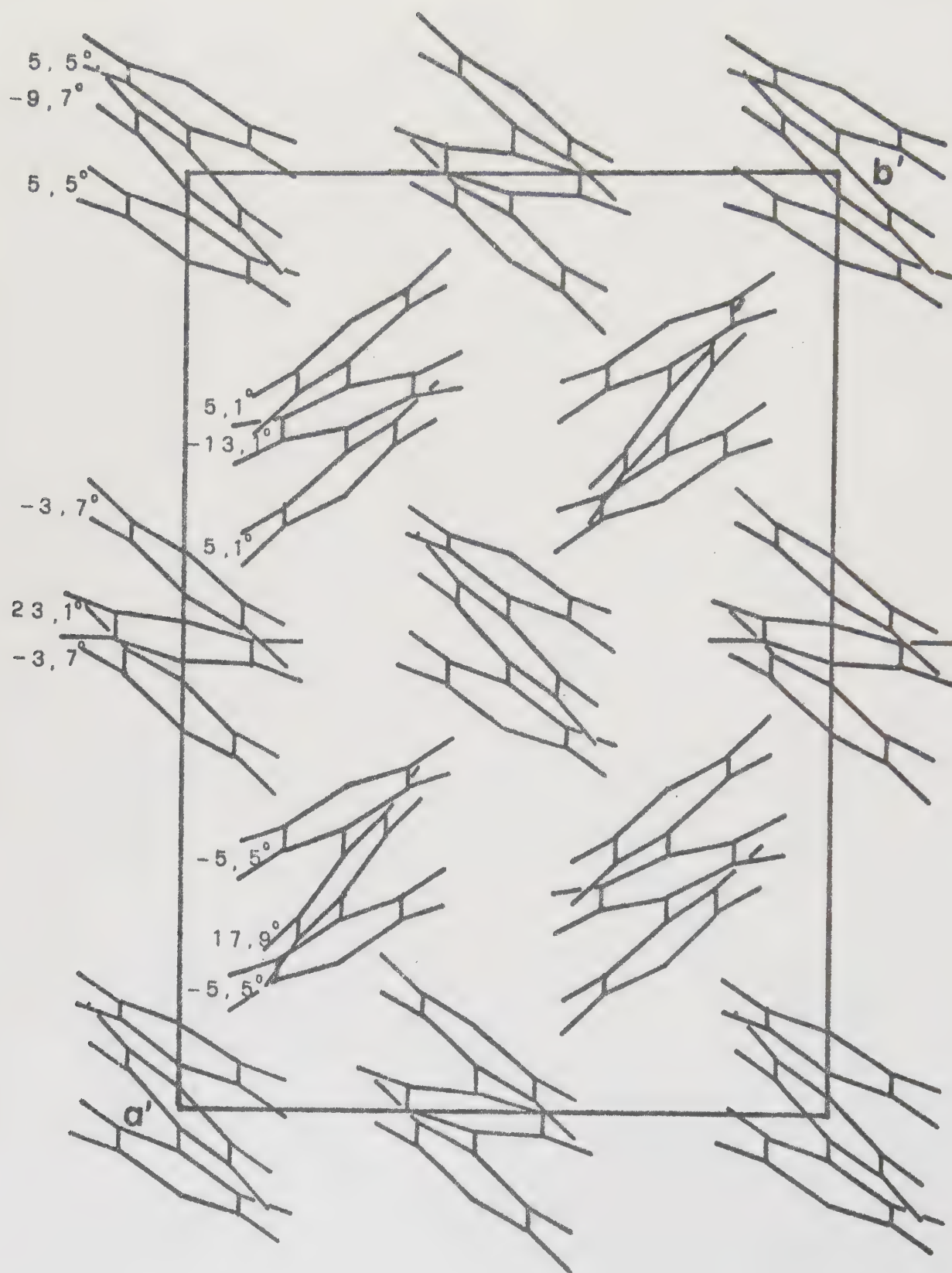
Longueurs de liaison et angle de valence imposés dans l'affinement par blocs rigides.

- Figure 3

Arrangement des molécules dans la surstructure en projection sur le plan (001). Les angles représentent les rotations des cycles, mesurées à partir de la configuration plane haute température.







[illegible]

- 6 | Mise en évidence de l'anharmonicité des libérations du paraterphényle deutérié dans sa phase désordonnée à 200K par diffraction neutronique

— MISE EN EVIDENCE DE L'ANHARMONICITE DES LIBRATIONS DU PARATERPHENYLE
DEUTERIE DANS SA PHASE DESORDONNEE A 200 K PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE.—

INTRODUCTION

Dans l'approximation harmonique l'énergie potentielle d'un cristal est une forme quadratique des composantes des déplacements atomiques $\vec{u}$ mesurés à partir des positions d'équilibre : $V = f(u_i u_j)$. Le traitement de l'anharmonicité consiste à ajouter des termes d'ordre supérieur : d'ordre trois en $u_i u_j u_k$ (antisymétrique), d'ordre quatre en $u_i u_j u_k u_l$ (centrosymétrique) etc... i, j, k, l variant de 1 à 3. La probabilité pour que le cristal soit dans un état $V(u_1, u_2, u_3 \dots u_{1nN}, u_{2nN}, u_{3nN})$, n étant le nombre d'atomes dans la maille et N le nombre de mailles est donné en mécanique statistique classique par :

$$P \sim \exp(-V/kT) \quad (1)$$

où V est une fonction des $3nN$ coordonnées atomiques.

Le facteur de température de l'atome k pour la réflexion Q est

$$T_k = \langle \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{u}_k) \rangle$$

$$T_k = \int \exp(i \vec{Q} \cdot \vec{u}_k) P(\vec{u}_k) d\vec{u}_k \quad (2)$$

Les atomes (ou les molécules) d'un cristal étant des oscillateurs couplés, le déplacement de l'atome k est régi par les déplacements de tous les atomes voisins. Le calcul exact de T_k nécessite donc une intégration sur les $3nN$ variables définissant le système, en faisant un développement de V incluant les termes d'anharmonicité. Ce problème est quasiment insoluble sauf dans des cas simples de cristaux cubiques monoatomiques (Maradudin & Flinn, 1963).

Fort heureusement l'approximation qui consiste à considérer le cristal comme un ensemble d'oscillateurs anharmoniques indépendants (modèle d'Einstein) conduit dans le cas d'un cristal cubique monoatomique à une expression du facteur de température semblable à celle établie par Maradudin et Flinn (Willis, 1969). Ceci constitue une justification de l'utilisation du modèle d'Einstein pour calculer le facteur de température. La méthode consiste à exprimer l'énergie potentielle d'un atome en fonction de ses déplacements mesurés à partir de sa position d'équilibre, les atomes voisins n'intervenant que pour définir la symétrie du site et implicitement dans des paramètres constants (à une température donnée).

Dawson (1970) a donné une formulation générale du potentiel :

$$V(\vec{u}) = V_c(|\vec{u}|) + \delta V_c(\vec{u}) + V_a(\vec{u}) \quad (3)$$

$\vec{u}$ est le vecteur déplacement atomique, $|\vec{u}|$ le module de $\vec{u}$; les indices c et a signifient respectivement centrosymétrique et antisymétrique.

Dans le cas d'un cristal cubique les différents termes s'écrivent :

$$V_c(|\vec{u}|) = V_0 + \frac{1}{2} \alpha (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)$$

$$\delta V_c(\vec{u}) = \gamma (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) + \epsilon (u_1^2 u_2^2 + u_2^2 u_3^2 + u_1^2 u_3^2) \quad (4)$$

$$V_a(\vec{u}) = \beta u_1 u_2 u_3$$

Les termes d'ordre supérieur sont ici négligés.

Cette formulation du potentiel anharmonique utilisée avec les formules (1) et (2) pour calculer une expression du facteur de température anharmonique, a été appliquée avec succès à plusieurs cristaux cubiques dont UO_2 , CaF_2 (Dawson, Hurley & Maslen, 1967) ; $CuCl$ (Sakata, Hoshino & Harada, 1974).

Dans le domaine des cristaux plastiques (à désordre réorientationnel) l'application des méthodes précédentes peut fournir des renseignements sur la nature du désordre et de l'ordre qui est déjà sous jacent dans une phase désordonnée. Ainsi le méthane solide CD_4 présente une phase haute température désordonnée dans laquelle la probabilité de trouver un atome de deutérium sur la sphère de rayon C-D est presque constante. Une légère modulation à symétrie octaédrique de la densité de probabilité, due au champ cristallin, a cependant été détectée (Press, 1973). Des résultats analogues ont été obtenus pour le bromure d'ammonium, les tétraèdres ND_4^+ étant distribués au hasard suivant deux orientations reliées par un centre de symétrie (Press, 1973).

Nous avons cherché à mettre en évidence l'anharmonicité des librations du cycle central du paraterphényle, en utilisant les résultats de la diffraction neutronique, à 200 K, c'est-à-dire 22 degrés au-dessus de la température de transition ($T_c = 178$ K).

METHODE EXPERIMENTALE

Le monocristal de paraterphényle utilisé, obtenu dans un four à gradient de température, était un prisme de dimensions $4,5 \times 3 \times 1,5$ mm. Les mesures ont été effectuées sur le diffractomètre D.10 à 4 cercles, situé sur le guide à neutrons H 24 de l'Institut Lauë - Langevin. Un monochromateur constitué par un monocristal de cuivre (réflexion 111) sélectionnait la longueur d'onde $\lambda = 1,445$ Å. La largeur angulaire horizontale et verticale du faisceau est d'environ $12'$. Après le monochromateur le faisceau était défini par deux diaphragmes. Le balayage se faisait en ω (cristal mobile), le détecteur restant en position fixe en 2θ . Le refroidissement du cristal était assuré par un cryostat à circulation d'hélium. La température pouvait être stabilisée à un dixième de degré.

AFFINEMENT AVEC LE MODELE HARMONIQUE

Les coordonnées atomiques de départ sont celles obtenues dans l'affinement effectué avec les données de diffraction X à température ordinaire (Baudour, 1972). Les longueurs de diffusion utilisées sont $b_c = 0,665$ et $b_D = 0,667$.

L'affinement a été effectué avec le programme "Wagg" (Baudour, 1974). Il tient compte, dans le facteur de température, du terme de phase dû aux déplacements curvilignes des atomes dans les libérations. D'autre part, il affine directement les tenseurs de translation et de libération moléculaires, avec ici la possibilité pour le cycle central et le cycle externe d'osciller différemment autour du grand axe de la molécule. Les atomes de deutérium étant bien localisés par diffraction neutronique, il est nécessaire d'inclure dans le modèle les vibrations propres de ces atomes effectuées sur le cycle benzénique auquel ils se rattachent. Dans le cas du paraterphényle l'agitation globale des atomes de deutérium est due en majeure partie au mouvement des cycles benzéniques. Il semble donc difficile d'avoir des renseignements précis sur les vibrations internes de ces atomes. Aussi seuls les mouvements de plus grande amplitude, c'est-à-dire perpendiculaires à la liaison C-D ont été introduits dans le modèle. Les vibrations parallèles à C-D ont été négligées.

L'affinement effectué avec 648 réflexions fournit un facteur d'accord final $R = 0,132$ ($R = 0,122$ sans les réflexions nulles). Les coordonnées atomiques finales sont données dans le tableau 1. Les tenseurs de translation

et de libration apparaissent dans le tableau 2. Les distances interatomiques et les angles de valence sont indiquées sur la figure 1.

Un fait simplement constaté et non expliqué pour l'instant est le raccourcissement de toutes les liaisons parallèles à l'axe long de la molécule, sans que la longueur totale de la molécule soit inférieure à celle trouvée à température ordinaire par diffraction des rayons X. La molécule semble subir un écrasement perpendiculaire à son grand axe, les angles intérieurs aux cycles benzéniques et situés sur l'axe long devenant nettement inférieurs à 120 degrés.

Un examen des différents paramètres d'agitation thermique appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, une comparaison des tenseurs de translation du paraterphényle deutérié à 200 K et du paraterphényle à température ordinaire (tableau 2) indique une augmentation des termes T_{11} (suivant la normale au plan de la molécule) et T_{22} (suivant l'axe long de la molécule) quand la température s'abaisse. Ce résultat semble assez surprenant. On peut le rapprocher des résultats obtenus par Press (1973) sur la phase désordonnée du méthane solide CD_4 , où une déviation significative de l'agitation par rapport à la symétrie sphérique constatée à 77 K, disparaît à 34,5 K lorsqu'on se rapproche de la température de transition, ce qui équivaut à une augmentation de l'agitation thermique quand la température s'abaisse.

En ce qui concerne les librations, les termes L_{11} et L_{33} diminuent normalement quand la température décroît. La moyenne quadratique de l'amplitude de libration du cycle externe autour de l'axe long diminue légèrement : 7,4° à 200 K (8,3° à température ordinaire). Pour le cycle central la variation d'amplitude est très faible : 15,7° à 200 K (16,1° à température ordinaire). Ceci peut s'interpréter, en particulier pour le cycle central, par l'anharmonicité du puits de potentiel (puits double) dans lequel s'effectuent les librations des cycles (Figure 2).

Pour les atomes de deutérium situés en dehors de l'axe moléculaire (tableau 3) les moyennes quadratiques des amplitudes des vibrations perpendiculaires à la liaison C-D et effectuées dans le plan des cycles varient entre 0,118 Å et 0,175 Å (0,12 Å dans le benzène dans une analyse spectroscopique en coordonnées normales ; Johnson, 1970). Pour ces mêmes atomes les amplitudes des vibrations perpendiculaires à la liaison C-D et au plan du cycle varient entre 0,134 Å et 0,168 Å (0,15 Å dans le benzène) dans le cycle externe. Par contre elles atteignent les valeurs anormalement élevées de 0,299 Å et 0,261 Å dans le cycle central. On peut penser

que cette anomalie est aussi liée à la forte anharmonicité des librations du cycle central dont le traitement actuel ne tient pas compte. Nous avons donc cherché à mettre directement en évidence cette anharmonicité à l'aide d'un modèle approprié.

MODELE ANHARMONIQUE POUR LES LIBRATIONS DU CYCLE CENTRAL. PUIITS DOUBLE DE POTENTIEL

L'existence d'un puits double pourrait théoriquement être visualisée à l'aide d'une fonction différence utilisant les $F_o - F_{c,h}$ comme coefficients d'une série de Fourier. (F_o facteur de structure observé, $F_{c,h}$ facteur de structure calculé, harmonique). L'utilisation des neutrons a ici l'avantage de fournir des densités de probabilité pures, les rayons X fournissant le produit de convolution de la densité électronique stationnaire par la densité de probabilité.

Malheureusement dans le paraterphényle, comme d'ailleurs dans CD_4 , la forte agitation thermique affaiblit nettement les intensités et les affinements fournissent des facteurs d'accord R de valeur assez élevée ($R > 0,10$). Dans le cas du paraterphényle la valeur moyenne $\langle ||F_o| - |F_{c,h}|| \rangle$ est cinq ou six fois plus élevée que la valeur moyenne $\langle ||F_{c,h}| - |F_{c,anh}|| \rangle$ ($F_{c,anh}$ facteur de structure calculé anharmonique). Sur une fonction différence, les pics intéressants sont donc noyés dans le bruit de fond. C'est effectivement ce qui a été constaté.

Il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode. Elle consiste à tenir compte de l'anharmonicité dans l'expression du facteur de structure et à regarder si le modèle anharmonique améliore significativement le facteur d'accord R. Dans le cas du paraterphényle, il suffit de dédoubler les atomes de carbone et de deutérium du cycle central, non situés sur le grand axe moléculaire et d'affiner les positions et les paramètres d'agitation thermique des pseudo atomes ainsi obtenus. Ces derniers ont une longueur de diffusion $b_C/2$ ou $b_D/2$. Pour ne pas augmenter le nombre de paramètres variables par rapport au modèle harmonique, à chaque cycle d'affinement, une moyenne est faite sur la géométrie des deux pseudo cycles centraux et sur les amplitudes de vibration des pseudo atomes dédoublés de deutérium. Les librations des cycles benzéniques autour de l'axe long restent décrites par un seul terme par cycle : L_{22} . Le calcul des facteurs de structure

est effectué avec ces paramètres moyens.

Le facteur d'accord final est $R = 0,117$ ($R = 0,107$ pour les réflexions non nulles). L'amélioration est donc significative par rapport au modèle harmonique avec lequel le facteur R vaut $0,132$ ($R = 0,122$ sans les réflexions nulles).

La géométrie et les paramètres d'agitation thermique du cycle externe varient peu dans les deux analyses (figure 1, tableaux 2 et 3). Le terme L_{22} (autour de l'axe long) du tenseur de libration du cycle central vaut $36(^{\circ})^2$ ($248(^{\circ})^2$ avec le modèle harmonique). Il retrouve ainsi une valeur usuelle comparable à celle obtenue à température ordinaire pour le cycle central du phényle isocyanate dimère, isomorphe du paraterphényle : $31(^{\circ})^2$. (Baudour, Delugeard & Sanquer, 1974). Le comportement vibrationnel des atomes de deutérium du cycle central redevient analogue à celui des atomes du cycle externe, ce qui n'était pas le cas avec le modèle harmonique. Enfin l'angle entre les plans moyens des deux pseudo cycles centraux dédoublés est de $26,7^{\circ}$. Cette valeur est approximativement la mesure de la rotation permettant de passer d'un puits de potentiel à l'autre. C'est à peu près celle qui était prévue à partir d'un modèle dynamique simple (Baudour Delugeard & Sanquer, 1974). Elle se trouve confirmée par l'étude de la surstructure du paraterphényle à 113 K (Baudour, Delugeard & Cailleau, 1975).

Références

- BAUDOUR, J.L. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1649-1656.
- BAUDOUR, J.L., DELUGEARD, Y. & SANQUER, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 691-696.
- BAUDOUR, J.L., DELUGEARD, Y. & CAILLEAU, H. (1975). *Acta Cryst.* à paraître.
- DAWSON, B., HURLEY, A.C. & MASLEN, V.W. (1967). *Proc. Roy. Soc. A* 298, 289-306.
- DAWSON, B. (1970). *Thermal Neutron Diffraction*, pp 101-123 Edité par B.T.M. WILLIS, Oxford Univ. Press.
- JOHNSON, C.K. (1970). *Thermal Neutron Diffraction*, pp 132-160. Oxford Univ. Press.
- MARADUDIN, A.A. & FLINN, P.A. (1963). *Phys. Rev.* 129, 2529-2547.
- PRESS, W. (1973). *Acta Cryst.* A29, 257-263.
- SAKATA, M., HOSHINO, S. & HARADA, J. (1974). *Acta Cryst.* A30, 655-661.
- WILLIS, B.T.M. (1969). *Acta Cryst.* A25, 277-300.

Tableau 1 -- COORDONNEES ATOMIQUES ($\times 10^5$)

Les numéros des atomes sont indiqués sur la figure 1. Les atomes C_1' et C_1'' du modèle anharmonique sont obtenus en dédoublant l'atome C_1 du modèle harmonique.

- Modèle harmonique				- Modèle anharmonique			
Atome	X	Y	Z	Atome	X	Y	Z
C_1	- 9782	-18353	3382	C_1'	- 6927	-20376	3909
				C_1''	-12395	-15262	2909
C_2	- 4687	51	10148	C_2	- 4644	122	10151
C_3	5293	18114	6131	C_3'	2293	20539	5608
				C_3''	8102	15136	6671
C_4	- 9509	- 129	20497	C_4	- 9542	- 143	20490
C_5	-19872	-18377	24146	C_5	-19873	+18367	24154
C_6	-24208	-18569	33854	C_6	-24234	-18550	33837
C_7	-18567	- 780	40472	C_7	-18620	- 836	40486
C_8	- 8362	17949	36725	C_8	- 8400	17898	36711
C_9	- 4210	18188	27128	C_9	- 4190	18186	27132
D_{10}	-17469	-33869	6068	D_{10}'	-11974	-37266	6976
				D_{10}''	-21959	-28378	5147
D_{11}	9867	32636	11181	D_{11}'	4099	36836	10054
				D_{11}''	14594	27047	11974
D_{12}	-24608	-32803	19074	D_{12}	-24566	-32813	19047
D_{13}	-32848	-32731	36506	D_{13}	-32798	-32634	36494
D_{14}	-21875	- 731	48252	D_{14}	-21894	- 682	48234
D_{15}	- 3581	31995	42080	D_{15}	- 3640	31963	42063
D_{16}	4214	32623	24683	D_{16}	4188	32663	24670

Les déviations standards sur les coordonnées atomiques sont en moyenne de 0,005 Å sur les atomes de carbone du cycle externe, de 0,008 Å sur les atomes de deutérium du cycle externe, de 0,01 Å sur les atomes de carbone dédoublés du cycle central et de 0,015 Å sur les atomes de deutérium dédoublés du cycle central.

Tableau 2 -- TENSEURS DE TRANSLATION ET DE LIBRATION

OX est perpendiculaire au plan moyen de la molécule, OY est confondu avec le grand axe de la molécule $OZ = OX \times OY$.

Les tenseurs sont déterminés dans un affinement par bloc rigide. Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses.

- Translation

	200 K Modèle harmonique	200 K Modèle anharmonique pour le cycle central	Température ordinaire
T_{11}	$48(2,6) \times 10^{-3} \text{Å}^2$	$45(1,7) \times 10^{-3} \text{Å}^2$	$33,5(1,3) \times 10^{-3} \text{Å}^2$
T_{22}	65(1,3)	65(1,2)	41,6(0,6)
T_{33}	33(1,8)	35(1,2)	35,6(1)
T_{12}	- 5(1)	- 5(0,9)	2 (0,5)
T_{13}	- 8(1)	- 8(0,9)	0,8(0,6)
T_{23}	4(0,8)	4(0,7)	- 1,2(0,5)

- Libration

	200 K Modèle harmonique	200 K Modèle anharmonique pour le cycle central	Température ordinaire
L_{11}	$2,2(0,3)(^\circ)^2$	$1,9(0,3)(^\circ)^2$	$3,6(0,2)(^\circ)^2$
L_{22} le central	248,0(11,6)	36,2(4,0)	260,3(7,5)
L_{22} le externe	55,4(5,6)	52,4(4,6)	68,9(3,8)
L_{33}	0,9(0,4)	1,2(0,3)	2,7(0,3)

Tableau 3 — MOYENNES QUADRATIQUES DES AMPLITUDES DE VIBRATION DES ATOMES DE DEUTERIUM

Les numéros des atomes sont indiqués sur la figure 1.

Les vibrations parallèles à la liaison C-D ne sont pas introduites dans le modèle.

Les déviations standards sont indiquées entre parenthèses.

- Modèle harmonique

- Modèle anharmonique pour les librations du cycle central

Atome	Vibrations		Vibrations	
	Dans le plan du cycle	Normales au cycle	Dans le plan du cycle	Normales au cycle
Cycle central				
D ₁₀	0,144 Å (0,023)	0,299 Å (0,046)	0,166 Å (0,027)	0,152 Å (0,036)
D ₁₁	0,118 (0,025)	0,261 (0,050)	0,144 (0,030)	0,161 (0,037)
Cycle externe				
D ₁₂	0,153 (0,015)	0,153 (0,033)	0,148 (0,014)	0,183 (0,024)
D ₁₃	0,175 (0,017)	0,134 (0,039)	0,186 (0,015)	0,120 (0,036)
D ₁₄	0,098 (0,030)	0,215 (0,017)	0,110 (0,019)	0,209 (0,012)
D ₁₅	0,147 (0,020)	0,149 (0,035)	0,156 (0,016)	0,152 (0,029)
D ₁₆	0,136 (0,019)	0,168 (0,031)	0,141 (0,017)	0,167 (0,025)

— LEGENDE des FIGURES

- Figure 1

Longueurs de liaison et angles de valence.

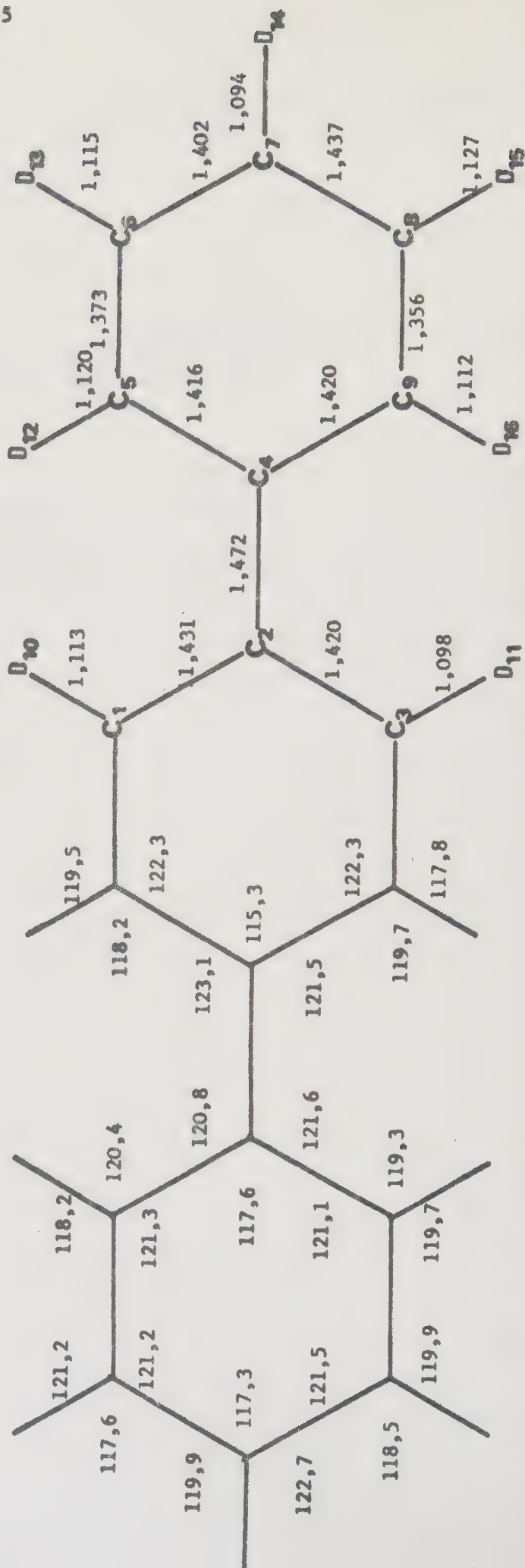
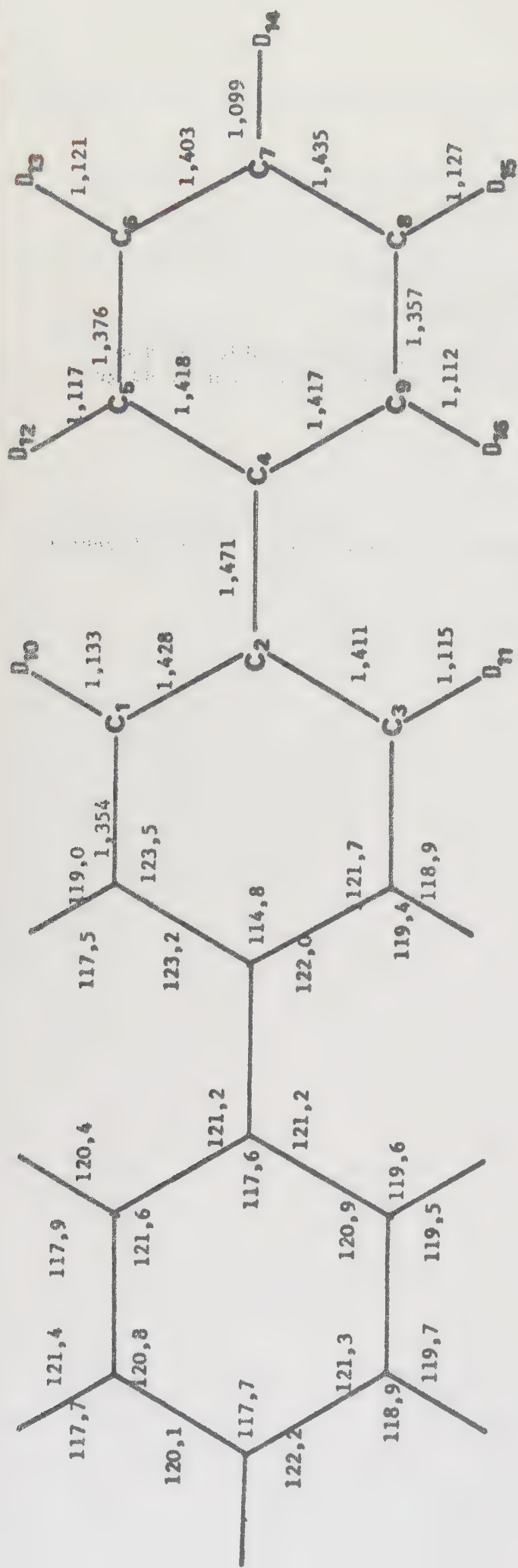
a) Affinement basé sur un modèle harmonique.

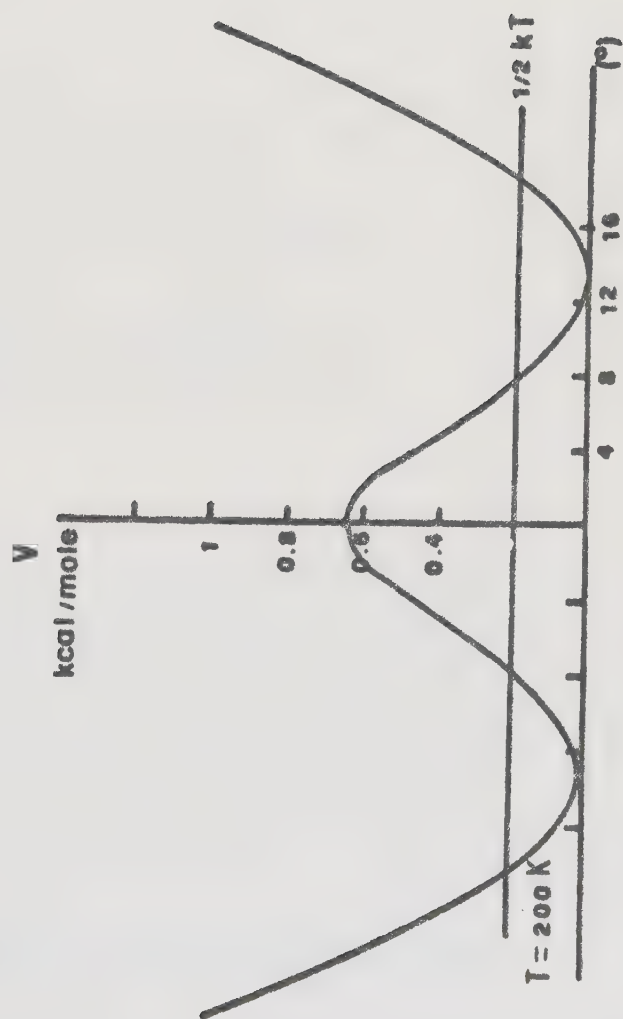
b) Affinement basé sur un modèle anharmonique (double puits de potentiel) pour les librations du cycle central autour du grand axe moléculaire.

- Figure 2

Puits double de potentiel.

L'amplitude quadratique moyenne de libration est d'environ 6 degrés dans chacun des deux puits.





- 7 | A constrained refinement of the structure of durene including "wagging" vibrations of the methyl groups



Acta Cryst. (1974). B30, 2371

A Constrained Refinement of the Structure of Durene Including 'Wagging' Vibrations of the Methyl Groups

BY JEAN-LOUIS BAUDOUR AND MARC SANQUER

*Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale, E.R.A. au CNRS no. 015,
Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France*

(Received 20 May 1974; accepted 29 May 1974)

It has been possible to improve a previous constrained refinement of durene based on a procedure relating the second and third cumulant coefficients in the structure-factor formula to the molecular motion parameters. The improvement results from two factors. First, the use of a temperature-factor expression which is better adapted to great librational amplitudes, gave a weighted R of 0.095 instead of 0.115 in the previous analysis, without using additional parameters. Secondly, the inclusion of wagging vibrations reduced the weighted R to 0.086. For a methyl group and the corresponding ring atom, wagging is described as a libration about an axis lying in the ring plane and perpendicular to the single bond. A displacement of the wagging centre on the single bond strongly modifies the values of some external and internal libration tensors, even though the R value is almost insensitive to this displacement. A reasonable mechanistic model has been chosen on the basis of the best agreement between spectroscopic frequencies and frequencies calculated from libration tensors. The wagging centre is a distance of 0.69 Å from the carbon atom of the ring. The average wagging tensor is $55.7(^{\circ})^2$. The unusual result that the Raman frequency of libration around the OY axis (103 cm^{-1}) is considerably higher than that around the OX axis (72 cm^{-1}), even though the moment of inertia around OY is twice that around OX , is very well confirmed in a refinement including wagging, the calculated frequencies from librational tensor being respectively 130 and 50 cm^{-1} .

Introduction

Recently, Prince & Finger (1973) have described a procedure applicable to centrosymmetric rigid molecules for refining directly the usual rigid-body parameters L_{ij} and T_{ij} , and the librational tensor θ of side groups free to librate around a single bond. This treatment, which generalizes Johnson's (1970*a, b*) procedure for relating the second and third cumulant coefficients in the structure-factor formula to the molecular motion parameters, has been applied to a refinement of the

structure of durene from neutron diffraction data (Prince, Schroeder & Rush, 1973). The test using the R -factor ratio (Hamilton, 1965) shows that a conventional unconstrained refinement gives a significantly better fit to the data than does the constrained one. On the other hand, the usual unrestrained model gives some positional and thermal parameters which are physically unreasonable. Those obtained in the restrained model have more physical significance. However, Prince *et al.*, when they compare librational and torsional frequencies of durene derived from their

rigid-body motion analysis with spectroscopic frequencies, find a particularly serious discrepancy (Table 4) for the librational frequency around the *OY* axis (Fig. 4). As suggested by Prince *et al.* the contribution of wagging vibrations of the methyl groups, neglected in their treatment, could explain in part this lack of agreement. Therefore we have tried the program *ANHAR* (Baudour, 1972, available on request) slightly modified (version *WAG*) in order to allow for the effects of wagging in durene.

The wagging vibrations

We have to specify what we mean by 'wagging' vibrations in the following. In spectroscopy the wagging motion is an out-of-plane motion defined by the respective phases of the atomic displacements. For example, in durene, the wagging modes are the particular modes given in Fig. 1(a) and (b). Fig. 1(c) and (d) shows the relative atomic displacements in the twisting modes.

From diffraction data it is possible to obtain only the r.m.s. amplitudes. It is impossible to separate the contributions of the different modes *a, b, c, d* to the vibrational tensor. Therefore what we call wagging vibrations include statistically all out-of-plane vibrations affecting a side group and the ring atom to which it is attached. These vibrations are approximately described as librations around an axis lying in the ring plane between the ring and the side group and perpendicular to the single bond.

There are no complete spectroscopic experimental data concerning the low-frequency internal modes because the intensities of librational and wagging motions of methyl groups are expected to be low, both in Raman and infrared spectra. The complete analysis of Kovner (1956) has only a theoretical basis.

Recent treatments

A number of analyses have been performed for the temperature factor of an atom, a group or a rigid molecule undergoing librations of large amplitude. Examination of the most recent treatments reveals the difficulties encountered in correctly taking into account all principal external and internal vibrations when a molecule has strongly vibrating side groups.

Considering the torsional oscillations about an axis, with no other modes of motion, the procedure of Chidambaram & Brown (1973) assuming a Gaussian distribution for the angular displacements from the mean position is extremely accurate. In this case, the contribution to the structure factor is given by a Bessel function series expansion which can include up to 15 terms (Brown & Chidambaram, 1973). However, the additional intramolecular motions are treated in a conventional way with the inclusion of an individual atomic temperature factor,

$$T_i = \exp \{-2\pi^2 \mathbf{U}_i \mathbf{s}\},$$

where *s* is the column matrix of components of the reflexion vector referred to a Cartesian system, *s*^T the transpose of *s* and *U* a 3 × 3 symmetric tensor with the usual sense (Cruickshank, 1956a). We think that the interpretation of these individual *U* tensors in terms of segmented-body motions such as wagging vibrations, has less significance than the inclusion of a collective wagging tensor in the structure-factor formula. Besides in order to take into account rigid-body motion of the molecular core, Chidambaram & Brown introduce an additional atomic temperature factor of the usual form

$$T_R = \exp \{-\tilde{h} \beta^R h\}$$

(the symbols having their usual sense) for which the parameters β_{ij}^R are available from a previous rigid-body or segmented-body analysis (Cruickshank, 1956; Schomaker & Trueblood, 1968; Johnson, 1970a; Johnson, 1970b). But the case of durene (Prince, Schroeder & Rush, 1973) shows that a conventional refinement can give physically unreasonable thermal parameters: for example, a number of the hydrogen atoms have components of the longest axes of their thermal ellipsoids parallel to the C-H bond. It is probable that in such a case, the rigid-body parameters determined from a conventional refinement will be appreciably in error.

In the constrained refinement performed by Prince & Finger (1973), the entire molecule is permitted to translate and librate and, in addition, each side group can oscillate around its single bond. This procedure is very likely to give physically reasonable thermal parameters, provided that no important internal mode is neglected. But it is possible that wagging vibrations of the side groups, neglected in this analysis, are in fact not negligible. Besides, we think that their structure factor formula based on a series expansion to the third cumulant is not always a sufficient approximation for high-order reflexions in the case of large amplitudes of libration (Baudour, 1972).

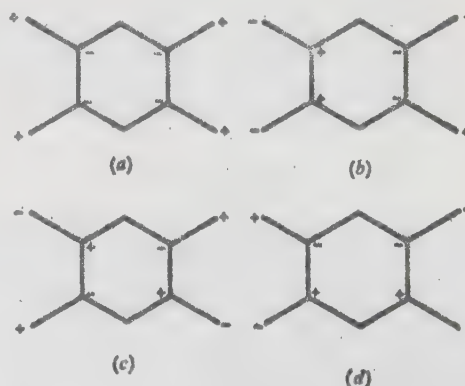


Fig. 1. Wagging modes (a), (b) and twisting modes (c), (d) in the durene molecule. The atomic displacements are out-of-plane.

Mathematical analysis

The temperature factor we use is given by the expression derived by Kay & Behrendt (1963). This formula has in fact been established for a two-dimensional librational motion, making the assumption that the probability distribution function of positions is Gaussian. Its generalization to the three-dimensional case is immediate. It has been shown (Baudour, 1972) that in the case of great amplitudes of libration, this expression is a good approximation, even for high-order reflexions. The contribution of an atom to the structure factor is given by:

$$F(\mathbf{h}) = f(\mathbf{h}) \exp [2i\pi \tilde{\mathbf{h}} \mathbf{x} | T] \quad (1)$$

where $f(\mathbf{h})$ is the scattering factor, $\mathbf{x}$ the vector from the unit-cell origin to the equilibrium position of the atom; $\mathbf{x}$ is the column matrix of components of vector $\mathbf{x}$ referred to the base vectors $\mathbf{a}_i$ of the unit cell, $\tilde{\mathbf{h}}$ is the row matrix of components of the reflexion vector $\mathbf{h}$ referred to the reciprocal vectors $\mathbf{a}^i$, such that $\mathbf{a}_i \mathbf{a}^j = \delta_{ij}$ (δ_{ij} is the Kronecker delta), T is the temperature factor. For an atom A of a rigid core (Fig. 2) it may be written (Baudour, 1972):

$$T = T_T T_L \quad (2)$$

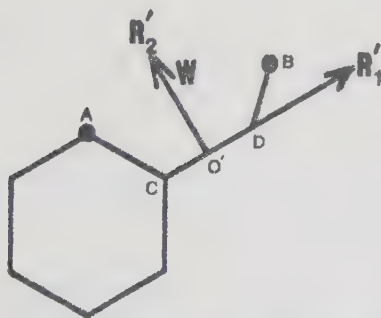


Fig. 2. The atom A is on the molecular core. The atom B is on a side group which librates about CD. Wagging about the axis $O'W$ affects B, D and C.



Fig. 3. In the monoclinic system the direct axes are a_1, a_2 (unique axis), a_3 . The reciprocal axes are a_1^1, a_2^1, a_3^1 ; e_1, e_2, e_3 define a Cartesian system.

where the first term resulting from translation is given by

$$T_T = \exp \left[-2\pi^2 (H_1^2 T_{11} + H_2^2 T_{22} + H_3^2 T_{33} + 2H_1 H_2 T_{12} + 2H_1 H_3 T_{13} + 2H_2 H_3 T_{23}) \right] \quad (3)$$

and the second term resulting from libration is written:

$$T_L = |1 + 4\pi^2 \Omega_1^2 (H_1 R_1 + H_3 R_3)^2|^{-1/4} \times \dots \times \dots \\ \times \exp \left[-\frac{2\pi^2 \Omega_2 (H_1 R_3 - H_3 R_1)^2}{1 + 4\pi^2 \Omega_1^2 (H_1 R_1 + H_3 R_3)^2} \right] \times \dots \times \dots \\ \times \exp \left[-i \left\{ \frac{1}{2} \tan^{-1} (2\pi \Omega_2 |H_1 R_1 + H_3 R_3|) \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{4\pi^3 \Omega_2^2 (H_1 R_3 - H_3 R_1)^2 (H_1 R_1 + H_3 R_3)}{1 + 4\pi^2 \Omega_1^2 (H_1 R_1 + H_3 R_3)^2} \right\} \right] \\ \times \dots \times \dots \quad (4)$$

The symbols $\times \dots$ represent the terms derived from the first by a cyclic permutation of the subscripts. In these expressions all the components H_i for the reciprocal vector, R_i for the atomic coordinates, T_{ij} for the molecular translational tensor and Ω_i for the rigid-body librational tensor, are expressed in a cartesian coordinate system chosen in such a way that the tensor Ω is diagonal; the axes are generally the axes of inertia of the molecule. The origin O is on the centre of libration fixed by symmetry, which is also the centre of inertia of the molecule.

T_L is obtained by multiplying three terms, each corresponding to a libration around a principal axis. We are assuming that these three librations are uncorrelated.

Now for an atom B of a librating side group (Fig. 2) we can consider three types of vibrations about three perpendicular but not necessarily intersecting axes: a libration about the single bond CD, a wagging vibration about $O'W$ and an in-plane libration about an axis through C. For such an atom B, it is necessary to include in the temperature factor an additional term T'_L taking these internal librations into account. T'_L is exactly of the same form as T_L [equation (4)] but the components H'_i , R'_i , Ω'_i must be defined in an appropriate way. H'_i and R'_i are first expressed in a new Cartesian coordinate system localized on the side group. The directions of the axes are defined as mentioned above. The choice of the origin O' which is also the centre of wagging, must be based on physical arguments as we shall see. If in-plane librations about C are taken into account, the component R'_i must be changed into $R'_i + CO'$ (Fig. 2), but uniquely for this particular mode.

Finally for a side group atom or a core atom affected by wagging librations, the temperature factor is given by:

$$T = T_T T_L T'_L \quad (5)$$

In this procedure all librations are considered as uncorrelated.

Structure-factor calculation and least-squares refinement

For convenience, the product $\tilde{h}x$ in formula (1) is first replaced by the equal product $\tilde{h}'x'$, where the components of the row matrix $\tilde{h}'$ and the column matrix x' are referred to the same Cartesian system e'_i . For example, in the monoclinic system (considered here for the application to durene) $e'_1||a_1$, $e'_2||a_2$ (unique axis), $e'_3=e_1 \wedge e_2$ (Fig. 3).

The equilibrium position of the atom in the unit cell is given by:

$$x = x^1 a_1 + x^2 a_2 + x^3 a_3$$

where the x^i are the contravariant components of x . We obtain

$$x^1 = x^1 |a_1| + x^3 |a_3| \cos \beta$$

$$x^2 = x^2 |a_2|$$

$$x^3 = x^3 |a_3| \sin \beta.$$

The reflexion vector is expressed as

$$h = h_1 a^1 + h_2 a^2 + h_3 a^3$$

where the h_i are the covariant components of h . Using the relation $a_i a^j = \delta_{ij}$, we obtain

$$h_1 = h_1 |a^1| \sin \beta = h_1 / |a_1|$$

$$h_2 = h_2 |a^2| = h_2 / |a_2|$$

$$h_3 = -h_1 |a^1| \cos \beta + h_3 |a^3| \\ = -h_1 \cos \beta / |a_1| \sin \beta + h_3 / |a_3| \sin \beta.$$

Then $\tilde{h}'x'$ is transformed into $\tilde{H}X$, the components H_i and X_i being referred to a new Cartesian system e_i attached to the molecular core and corresponding to the axes of inertia. Covariant and contravariant components being identical in a Cartesian system, the same orthogonal matrix A is used for the two transformations:

$$H = A h'$$

$$X = A(x' - O'),$$

O' defining the librational centre in the system e'_i . The components H_i and X_i (with $R_i = X_i$) are used in equation (4) in order to calculate T_L , the temperature factor resulting from the librations of the molecular core.

In the same way, for each librating side group k , we define a Cartesian coordinate system. The origin is the aforementioned centre of wagging and the axes the principal axes of libration for the proper internal motions of the side group and the core atom to which it is attached. A suitable orthogonal matrix A_k is used for the transformations:

$$H' = A_k h'$$

$$X' = A_k(x' - O'_k),$$

O'_k defining the centre of wagging of the side group in the system e'_i . The components H'_i and X'_i are used in equation (4) in order to calculate T'_L , the temperature

factor resulting from the internal librations of the side group.

For a structure-factor least-squares refinement, the derivatives of $F(h)$ with respect to $R_i, T_i, \Omega_i, \Omega'_i$ are needed. They are readily deduced from equations (1) to (5). The only approximation made in our calculation of derivatives is:

$$|1 + 4\pi^2 \Omega_i^2 (H_i R_i + H_k R_k)^2|^{1/4} = 1.$$

Application to durene

Constrained refinement without including wagging vibrations

The neutron diffraction data published by Prince, Schroeder & Rush (1973) (PSR) have been used. The refinement has been performed with their non-unique data set of 832 reflexions with significant intensity. The function used for minimization was $\sum w(F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}})^2$. Weights w were taken from PSR. As in their treatment, a correction was applied to account for the effects of isotropic extinction; the formula used was

$$F_c^* = k F_c (1 + 2r^* |F_c|^2 / \sin 2\theta)^{-1/4}$$

where F_c^* is the corrected structure factor and k the scale factor. The value of r^* was included as an adjustable parameter. Its final value was 1.3×10^{-2} for all refinements. The neutron scattering lengths of C and H were taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). The librations of the rigid core were fixed around the three principal axes of inertia of the molecule and the torsional motion of the methyl groups around the C-C axes. The number of adjustable parameters was 49, of which 36 corresponded to atomic coordinates, and the remainder to the extinction parameter, the scale factor, 6 T_{ij} , and the following components of librational tensors: $\Omega_x^c, \Omega_y^c, \Omega_z^c$ for the rigid core, $\Omega_x^{M1}, \Omega_x^{M2}$ for the methyl groups (Fig. 4). The initial parameters were those of PSR. All parameters were allowed to vary for four cycles. They quickly converged to stable values. The final discrepancy index R was 0.064 ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). The final weighted R was $R_w = 0.095$ ($R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$) which improves significantly the value $R_w = 0.115$ obtained by PSR, with the same number of variable parameters. The final atomic coordinates are given in Table 1. Bond distances and angles are shown in Fig. 5. The rigid-body thermal parameters are similar to those found by PSR, but the librations of the methyl groups around the C-C bonds are significantly smaller in our analysis (Table 2).

Constrained refinement including wagging vibrations

A constrained refinement was then performed including wagging vibrations of the methyl groups. For each group an axis of wagging OY_M (Fig. 4) has been defined lying in the ring plane between the methyl group and the carbon atom of the core. Indeed wagging motion can affect not only the methyl group but also

Table 1. *Positional parameters for the constrained refinements of durene*

The upper number refers to the constrained refinement without wagging, the lower one to the constrained refinement including wagging vibrations. Values have been multiplied by 10^3 . Standard deviations are given in parenthesis.

	x	y	z
C(1)	19050 (12)	32187 (24)	26628 (26)
	19110 (12)	32194 (24)	26839 (26)
C(2)	9212 (8)	15635 (17)	12728 (17)
	9197 (8)	15560 (17)	12713 (17)
C(3)	3818 (8)	-1132 (17)	21050 (15)
	3816 (8)	-1131 (17)	21074 (15)
C(4)	-5322 (8)	-16786 (17)	8946 (17)
	-5274 (8)	-16705 (17)	8966 (17)
C(5)	-10689 (13)	-34403 (25)	19210 (26)
	-10695 (13)	-34468 (25)	19222 (26)
H(1)	27647 (32)	31131 (57)	23259 (70)
	27883 (33)	31080 (58)	23631 (72)
H(2)	16408 (30)	50235 (55)	24232 (69)
	16423 (31)	50356 (58)	24603 (72)
H(3)	20887 (49)	28574 (81)	43317 (55)
	21052 (50)	28378 (83)	43445 (56)
H(4)	7082 (22)	-1939 (44)	38349 (35)
	7083 (23)	-2008 (46)	38361 (36)
H(5)	-20917 (29)	-32227 (54)	14682 (65)
	-21020 (30)	-32360 (56)	14586 (67)
H(6)	-9021 (29)	-52302 (56)	15468 (74)
	-9019 (30)	-52437 (58)	15423 (76)
H(7)	-6470 (44)	-33079 (74)	35961 (56)
	-6577 (44)	-33159 (74)	35841 (56)

the carbon atom of the core to which it is attached, one going up while the other is going down. In addition the atom H(4) was permitted to librate around the axes $OX_{H(4)}$, $OZ_{H(4)}$ which increased the number of additional parameters to refine by four. Several refinements were performed, all 53 parameters being allowed to vary but in each refinement with the centre of wagging held fixed. It was first observed that the R index was almost insensitive to the position of the centre of wagging on the C-C bond, R_w varying from 0.086 to 0.088. On the other hand, some thermal parameters were very sensitive to this position. Table 2 gives as an example the thermal parameters obtained when the centres of wagging were fixed respectively on C(2) and C(4) for the two methyl groups. The negative value $\Omega_F = -13(^{\circ})^2$ has no physical significance, although $R_w = 0.088$. Since the R value was not an adequate test, the positions of the centres of wagging were varied on the basis of physical arguments, *i.e.* a reasonable agreement between spectroscopic frequencies and frequencies calculated from librational tensors. This was realized by a choice of O' and O'' such that $O'-C(2)/C(1)-C(2) = O''-C(4)/C(4)-C(5) = 0.45$. The final values of R and R_w were respectively 0.061 and 0.086. Structure factors are given in Table 3. In the conventional unconstrained refinement performed

Table 2. *Thermal parameters determined from constrained refinements*

The system designated 'crystal axes' is an orthonormal coordinate system with x parallel to the a axis, y parallel to the b axis and z parallel to $a \times b$. The system designated 'molecular axes' corresponds to the axes of inertia. The axes for external librations (axes of inertia) and those for internal librations are shown in Fig. 4. The methyl group designated M_1 includes C(1). The methyl group designated M_2 includes C(5).

- I - Refers to the analysis of Prince, Schroeder & Rush (1973). Translational tensor is referred to crystal axes.
 II - Refers to our constrained refinement without including wagging.
 III - Constrained refinement including wagging with the centres of wagging on C(2) and C(4).
 IV - Constrained refinement including wagging with the centres of wagging at a distance of 0.69 Å from C(2) and C(4).

Parameter	I	II	III	IV
Translations ($\text{\AA}$) ²	Crystal axes	Molecular axes	Molecular axes	Molecular axes
T_{11}	0.044 (1)	0.0515 (4)	0.0498 (4)	0.0497 (4)
T_{22}	0.049 (1)	0.0568 (4)	0.0574 (4)	0.0577 (4)
T_{33}	0.064 (1)	0.0308 (4)	0.0476 (8)	0.0283 (5)
T_{12}	0.010 (1)	-0.0004 (2)	-0.0016 (2)	-0.0017 (2)
T_{13}	-0.003 (1)	0.0007 (2)	0.0008 (2)	0.0009 (2)
T_{23}	-0.001 (1)	0.0007 (2)	-0.0004 (2)	-0.0005 (2)
External librations ($^{\circ}$) ²				
Ω_F^C	37.7	37.7 (0.7)	7.6 (1.5)	38.6 (1.0)
Ω_F^M	11.1	9.7 (0.3)	-13.1 (1.0)	2.8 (0.4)
Ω_F^Z	27.8	26.5 (0.3)	25.4 (0.3)	24.7 (0.3)
Internal librations ($^{\circ}$) ²				
Methyl librations around the C-C axis				
$\Omega_{M_1}^{M_1}$	504	414.9 (6.6)	449.0 (7.0)	418.3 (7.0)
$\Omega_{M_2}^{M_2}$	435	368.2 (6.2)	405.9 (6.7)	387.6 (6.7)
Wagging vibrations				
$\Omega_{M_1}^{M_1}$			64.3 (2.7)	61.9 (2.5)
$\Omega_{M_2}^{M_2}$			62.4 (2.7)	49.5 (2.5)
Hydrogen H(4)				
$\Omega_{H(4)}^{H(4)}$			114.5 (7.3)	9.4 (6.0)
$\Omega_{H(4)}^{H(4)}$			24.1 (4.8)	30.4 (5.0)
R_w	0.115	0.095	0.086	0.086

by PSR the final weighted R_w was 0.085. The observed R -index ratio (Hamilton, 1965) is 1.012. For 485 independent reflexions, 110 parameters in the unconstrained model and 53 in our constrained model, the 0.5 probability point is 1.06. Therefore Hamilton's test is very unfavourable to the usual unconstrained model.

Now we have to weigh the significance of the improved fit when wagging is included. The R -index ratio is 1.10. The dimension of the hypothesis is 4 (2 for wagging and 2 for the internal librations of H(4) which have much less influence on R_w than wagging). The ratio required for significance at the 0.005 level is 1.018. The model including wagging therefore gives a significantly better fit to the data. But we must stress that these considerations prove only that the model without wagging is insufficient. Since several models giving approximately

the same R_w by displacement of the centre of wagging can be chosen, the choice must be based on physical arguments.

The in-plane librations of the methyl groups about the ring atoms to which they are attached are expected to have small amplitudes because of the high values of the moment of inertia and the frequency involved in this motion. Indeed the inclusion in the refinement of the corresponding librational tensors found equal to about $17(^{\circ})^2$ improves the R_w value very slightly by 0.0009. The R value ratio is only 1.010: it is however significant at a level of less than 0.025. But as stressed by Hamilton (1965) the test on the R value ratio is valuable when there are no systematic errors either in the data or in the use of an incorrect model for the calculated structure factors. In addition these internal

Table 3. Observed and calculated structure factors for the constrained refinement of durene including wagging

Columns are h , k , l , $100F_{\text{obs}}$, $100F_{\text{calc}}$.

[illegible]

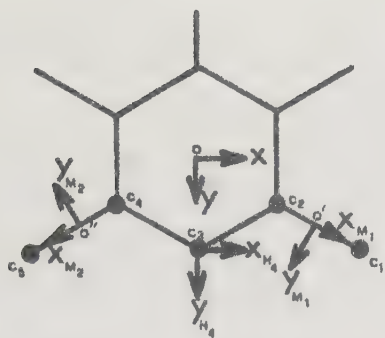
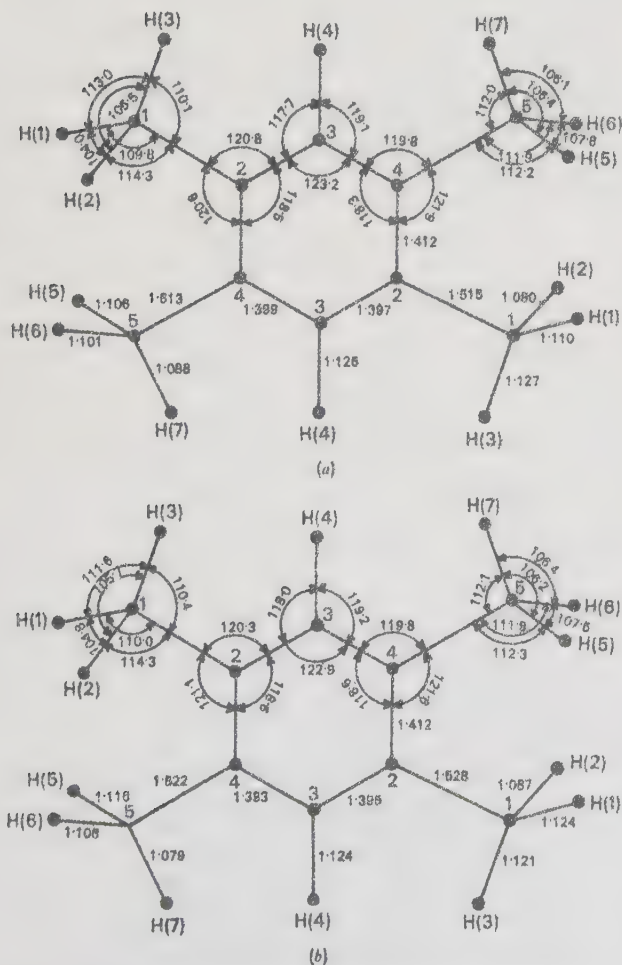


Fig. 4. Definition of the different systems. $OX, OY, OZ = OXA OY$ are the molecular axes. Torsional oscillations are about $O'XM_1$ and $O''XM_2$. Waggings vibrations are about $O'YM_1$ and $O''YM_2$. For H(4) librations are considered about $C(3)-X_{H(4)}$ and $C(3)-Z_{H(4)}$.



2378 A CONSTRAINED REFINEMENT OF THE STRUCTURE OF DURENE

than that around the OX axis, even though the moment of inertia around OY is twice that around OX . Such a result is confirmed by potential energy calculations (Sanquer & Meinel, 1972).

Table 4. Comparison of librational, torsional and wagging frequencies of durene derived from constrained analyses with spectroscopic frequencies

OX , OY and OZ refer to the principal axes of inertia (Fig. 4).

Axis of libration	I (10^{-40} g cm ²)	Prince <i>et al.</i>	This work	Spectroscopic frequencies
OX	390	50 cm ⁻¹	50 cm ⁻¹	72* cm ⁻¹
OY	803	63	130	103*
OZ	1172	34	36	32*
Methyl torsion	5.24	130	139	144 179† 134 162 162 339‡
Wagging vibration	21.5		183	

* From Sanquer & Meinel (1972).

† From Livingston, Grant, Pugmire & Strong (1973).

‡ From Kovner's (1956) theoretical study.

References

- BAUDOUR, J. L. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1649–1656.
 BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2393–2403.
 CHIDAMBARAM, R. & BROWN, G. M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2388–2392.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956a). *Acta Cryst.* 9, 754–756.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1956b). *Acta Cryst.* 9, 1005–1009.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 502–510.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1970a). In *Thermal Neutron Diffraction*, edited by B. T. M. WILLIS, pp. 132–160. Oxford Univ. Press.
 JOHNSON, C. K. (1970b). In *Crystallographic Computing*, pp. 207–219. Edited by F. R. AHMED, Copenhagen: Munksgaard.
 KAY, M. J. & BEHRENDT, D. R. (1963). *Acta Cryst.* 16, 157–162.
 KOVNER, M. A. (1956). *Opt. Spektrosk.* 1, 3, 348–363.
 LIVINGSTON, R. C., GRANT, D. M., PUGMIRE, R. J. & STRONG, K. A. (1973). *J. Chem. Phys.* 58, 1438–1445.
 PRINCE, E. & FINGER, L. W. (1973). *Acta Cryst.* B29, 179–183.
 PRINCE, E., SCHROEDER, L. W. & RUSH, J. J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 184–191.
 SANQUER, M. & MEINNEL, J. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274, 1241–1244.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 63–76.
 BARTELL, L. S., KUCHITSU, K. & DE NEUI, R. J. (1961). *J. Chem. Phys.* 35, 1211–1218.

CONCLUSION

Parmi les nombreuses méthodes de traitement de l'agitation thermique proposées en radiocristallographie après l'article fameux de Cruickshank (1956) nous en avons sélectionné une : celle de Kay et Behrendt (1963). Nous avons montré théoriquement et pratiquement, dans le cas du paraterphényle et du durène, que cette analyse fournissait, contrairement à certaines autres, une expression correcte du facteur de température pour les librations de très grande amplitude. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement au paraterphényle et nous avons étudié l'évolution de l'exceptionnelle amplitude de libration du cycle central en fonction de la température : à 300 K il nous a été possible de postuler en fonction d'arguments spectroscopiques, l'existence d'un puits double de potentiel pour les librations des cycles autour du grand axe moléculaire, remettant ainsi en cause la planéité de la molécule dans sa configuration d'équilibre, dans le cristal ; à 200 K, à partir seulement des données de diffraction neutronique, en utilisant un modèle anharmonique, nous avons prouvé l'existence du double puits ; enfin, après avoir montré l'existence d'une transition structurale à 178 K, nous avons précisé la nature de l'ordre qui apparaît dans le cristal à basse température. Il y a naturellement un enchaînement logique entre les résultats obtenus aux diverses températures : les données de la diffraction permettent de mieux comprendre les données spectroscopiques et réciproquement.

Il est ainsi possible de se faire une idée de la double nature des librations du paraterphényle dans sa phase désordonnée. On peut distinguer des librations d'amplitude usuelle se faisant dans un puits donné et correspondant à un ordre local intéressant quelques molécules (cet ordre à courte distance a été mis en évidence par diffusion des rayons X et des neutrons, (Cailleau, 1975)) et des librations d'amplitude beaucoup plus forte pour le cycle central, liées au désordre dynamique qui fait continuellement fluctuer les domaines ordonnés. Nous avons montré qu'à basse température la stabilisation des molécules s'effectue dans deux sortes de domaines.

La mise en évidence d'un puits double de potentiel à 200 K, dans la phase désordonnée du paraterphényle constitue à notre connaissance le seul exemple, avec le méthane CD_4 , de champ moléculaire anharmonique révélé par la diffraction, dans le cas d'arrangements moléculaires régis par des forces de Van der Waals.

Les programmes d'affinement par moindres carrés que nous avons mis au point, adaptés aux libérations de très grande amplitude, pouvant tenir compte de l'anharmonicité et de l'existence de domaines dont les intensités diffractées s'ajoutent, se prêtent particulièrement bien à une étude générale des transitions structurales dans les polyphényles. Celle-ci se poursuit actuellement au laboratoire : une transition a été mise en évidence dans le quaterphényle (Delugeard, Desuché, Baudour, 1975) ; l'existence d'un changement de phase dans le diphényle prévu par la spectroscopie Raman, n'a pas été confirmée actuellement par les résultats de la diffraction à 110 K (Charbonneau, Delugeard, 1975).

L'affinement de la structure du durène, outre qu'il a justifié pour les groupements méthyles, la méthode choisie d'analyse des libérations de grande amplitude, a permis de préciser l'amplitude des vibrations internes de wagging sur lesquelles la spectroscopie Raman ou Infrarouge fournit peu de renseignements.

BIBLIOGRAPHIE

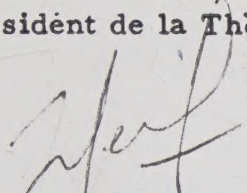
- ATOJI, M., WATANABE, T. & LIPSCOMB, W.N. (1953). *Acta Cryst.* 6, 62.
- BARTELL, L.S., KUCHITSU, K. & DE NEUI, R.J. (1961). *J. Chem. Phys.* 35, 1211-1218.
- BASTIANSEN, O. & TRAETTEBERG, M. (1962). *Tetrahedron* 17, 147-154.
- BAUDOUR, J.L. & DELUGEARD, Y. (1971). *Acta Cryst.* A27, 222.
- BAUDOUR, J.L. (1972). *Acta Cryst.* B28, 1649-1656.
- BAUDOUR, J.L., DELUGEARD, Y. & SANQUER, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 691-696.
- BAUDOUR, J.L. & CHARBONNEAU, G.P. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1379.
- BAUDOUR, J.L. & SANQUER, M. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2371-2378.
- BAUDOUR, J.L., DELUGEARD, Y. & CAILLEAU, H. (1975). *Acta Cryst.* à paraître.
- BAUDOUR, J.L., CAILLEAU, H. & YELON, W.B. (1975). *Acta Cryst.* en préparation.
- BIAGINI, S., CANNAS, M. & MARONGIU, G. (1969a). *Acta Cryst.* B25, 730.
- BIAGINI, S., CANNAS, M. & MARONGIU, G. (1969b). *Acta Cryst.* B25, 2108.
- BJAMER, K. & FERGUSON, G. (1967). *Acta Cryst.* 23, 654.
- BLOCH, F. (1932). *Z. Phys.* 74, 295.
- BROWN, C.J. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 2931-2936.
- BURNS, D.M., FERRIER, W.G. & Mc MULLAN, J.T. (1967). *Acta Cryst.* 22, 623.
- BURNS, D.M., FERRIER, W.G. & Mc MULLAN, J.T. (1968). *Acta Cryst.* B24, 734.
- BUSING, W.R., MARTIN, K.O. & LEVY, H.A. (1963). ORFLS Report ORNL-TM-305 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CAILLEAU, H. (1975). Thèse 3ème cycle, Rennes, France.
- CASALONE, G., MARIANI, C., MUGNOLI, A. & SIMONETTA, M. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1741.
- CHARBONNEAU, G.P. & DELUGEARD, Y. (1975). *Acta Cryst.* en préparation.
- CHIDAMBARAM, R. & BROWN, G.M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 2388-2392.
- COPPENS, P. (1970). in *Thermal Neutron Diffraction*, pp. 82-100. Oxford Univ. Press.
- CRUICKSHANK, D.W.J. (1956a). *Acta Cryst.* 9, 754-756.
- CRUICKSHANK, D.W.J. (1956b). *Acta Cryst.* 9, 1005-1009.
- DAWSON, B., HURLEY, A.C. & MASLEN, V.W. (1967). *Proc. Roy. Soc. A* 298, 289-306.
- DAWSON, B. (1970) in *Thermal Neutron Diffraction* pp. 101-123.
- DEJACE, J. (1969). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 92, 141-159.
- DELUGEARD, Y., DESUCHE, J. & BAUDOUR, J.L. (1975). *Acta Cryst.* en préparation.
- FOURME, R. & RENAUD, M. (1972). *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.* 17, 222-236.
- GIRARD, A., SANQUER, M., MESSENGER, J.C. & MEINNEL, J. (1974). *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 28, 249-267.

- HAMILTON, W.C. (1964). *Statistics in Physical Science*. New York, the Ronald Press.
- HAMILTON, W.C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 502-510.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Birmingham, Kynoch Press.
- JOHNSON, C.K. (1969). *Acta Cryst.* A25, 187-194.
- JOHNSON, C.K. (1970a). in *Thermal Neutron Diffraction*, pp. 132-160. Oxford Univ. Press.
- JOHNSON, C.K. (1970b). in *Crystallographic Computing*, pp. 207-219. Edited by F.R. Ahmed. Copenhagen : Munksgaard.
- KAY, M.I. & BEHRENDT, D.R. (1963). *Acta Cryst.* 16, 157-162.
- KOVNER, M.A. (1956). *Opt. Spektrosk.* 1, 3, 348-363.
- LEVY, H.A. & PETERSON, S.W. (1953). *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 1536-1542.
- LIVINGSTON, R.C., GRANT, D.M., PUGMIRE, R.J. & STRONG, K.A. (1973). *J. Chem. Phys.* 58, 1438-1445.
- LONG, R.E., MADDOX, H. & TRUEBLOOD, K.N. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2083.
- MARADUDIN, A.A. & FLINN, P.A. (1963). *Phys. Rev.* 129, 2529-2547.
- MARQUETON, Y. & DECAMPS, E.A. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris.* 271, 644-647.
- MASLEN, E.N. (1968). *Acta Cryst.* A24, 434.
- PAWLEY, G.S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 457-458.
- PAWLEY, G.S. (1968). *Acta Cryst.* B24, 485.
- PAWLEY, G.S. & WILLIS, B.T.M. (1970). *Acta Cryst.* A26, 260-262.
- POLANSKY, O.E. (1963). *Mh. Chem.* 94, 22-31.
- PRESS, W. (1973). *Acta Cryst.* A29, 257-263.
- PRINCE, E. & FINGER, L.W. (1973). *Acta Cryst.* B29, 179-183.
- PRINCE, E., SCHROEDER, L.W. & RUSH, J.J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 184-191.
- PRYOR, A.W. & SANGER, P.L. (1970). *A26*, 543.
- REYNOLDS, P.A. & WHITE, J.W. (1972). *J. Chem. Soc. Faraday* 8, 1434-1438.
- RIETVELD, H.M., MASLEN, E.N. & CLEWS, C.J.B. (1970). *Acta Cryst.* B26, 693-706.
- SABELLI, C. & ZANAZZI, P.F. (1969). *Acta Cryst.* B25, 182.
- SAKATA, M., HOSHINO, S. & HARADA, J. (1974). *Acta Cryst.* A30, 655-661.
- SANQUER, M. & MEINNEL, J. (1972). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274, 1241-1244.
- SHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K.N. (1968). *Acta Cryst.* B24, 63-76.
- VAN TENDELOO, G. & AMELINCKX, S. (1974). *Acta Cryst.* A30, 431-440.
- WILLID, B.T.M. (1969). *Acta Cryst.* A25, 277-300.
- WILLIS, B.T.M. & PAWLEY, G.S. (1970). *Acta Cryst.* A26, 254.
- WILLIS, B.T.M. & PRYOR, A.W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge University Press.
- WINCKE, B., HADNI, A. & GERBAUX, X. (1970). *J. Phys. Radium*, 31, 893-898.
- YOUNG, D.W., TOLLIN, P. & SUTHERLAND, H.H. (1968). *Acta Cryst.* B24, 161.

	I N T R O D U C T I O N	1
1 ———	INTRODUCTION A L'ANALYSE DU MOUVEMENT THERMIQUE DES ATOMES DANS LES CRISTAUX	7
	- Le facteur de température dans l'approximation quadratique	9
	- Interprétation du facteur de température quadratique dans le cas de molécules rigides	12
	- Librations de grande amplitude	15
	- Lien entre les tenseurs de vibration moléculaires et les fréquences spectroscopiques	21
2 ———	VIBRATIONS DES MOLECULES FORMEES DE DEUX BLOCS RIGIDES SIMPLEMENT LIES	23
3 ———	FACTEUR DE TEMPERATURE ET LIBRATIONS DE GRANDE AMPLITUDE. APPLICATION AU PARATERPHENYLE	31
4 ———	SUR L'ISOMORPHISME DU PARATERPHENYLE ET DU DIMERE DU PHENYLE ISOCYANATE	39
5 ———	TRANSITION STRUCTURALE DANS LES POLYPHENYLES. Structure cristalline de la phase basse température du paraterphényle à 113 K	45
6 ———	MISE EN EVIDENCE DE L'ANHARMONICITE DES LIBRATIONS DU PARATERPHENYLE DEUTERIE DANS SA PHASE DESORDONNEE A 200 K PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE	64
7 ———	AFFINEMENT PAR BLOCS RIGIDES DE LA STRUCTURE DU DURENE EN INCLUANT LES VIBRATIONS DE "WAGGING" DES GROUPES METHYLES	80
	C O N C L U S I O N	88
	B I B L I O G R A P H I E	90

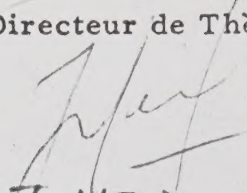
VU :

Le Président de la Thèse


J. MEINNEL

VU :

Le Directeur de Thèse


J. MEINNEL.

VU pour autorisation de soutenance N° 45/8/11/21
RENNES, le 7 novembre 1975
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD,

VOI

La Direction de la Police

STENOGRAFE

VOI

La Direction de la Police

STENOGRAFE

VOI pour l'administration de la Direction de la Police
RENNE, le 25 Mars 1905
La Direction de la Police

STENOGRAFE

